

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DOCKET NO.: 215066US2PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: KANAYA Takafumi et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP01/00779

INTERNATIONAL FILING DATE: February 2, 2001

FOR: ELECTROLYSIS TYPE METHOD FOR PRODUCING WATER CONTAINING OZONE,
APPARATUS THEREOF AND RECOVERY METHOD OF SOLID POLYMER ELECTROLYTE
MEMBRANE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Japan | 2000-45148 | 17 February 2000 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP01/00779. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

HIS PAGE BLANK (USPTO)

09/926344
PCTJP 01/00779

22.02.01

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 17 APR 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JPO 1/779

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-045148

4.

出 願 人

Applicant(s):

神鋼プラント建設株式会社

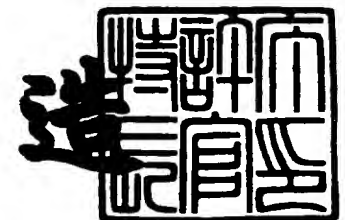
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3024064

【書類名】 特許願

【整理番号】 00217093

【提出日】 平成12年 2月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25B 9/00
C01B 13/10
C25B 1/30

【発明の名称】 電解式オゾン水製造方法及びその装置並びに固体高分子
電解質膜の再生方法

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市灘区岩屋北町4-5-22 神鋼プラント
建設株式会社内

【氏名】 金谷 隆文

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市灘区岩屋北町4-5-22 神鋼プラント
建設株式会社内

【氏名】 大久保 典昭

【特許出願人】

【識別番号】 591278666

【氏名又は名称】 神鋼プラント建設株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089196

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶 良之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9904987

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解式オゾン水製造方法及びその装置並びに固体高分子電解質膜の再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜（5）の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極（3）を、他面に陰極電極（4）を配置し、両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極（3，4）を前記固体高分子電解質膜（5）に押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、前記固体高分子電解質膜（5）の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極（3）側にオゾン水を製造するオゾン水製造方法であって、

前記陽極電極（3）又は陰極電極（4）或いはこれら両電極（3，4）の前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧条件を、予め設定された条件に従って変化させた後、元の押圧条件に復帰させるように押圧力を変化させる操作によって、オゾン水製造を継続しつつ前記固体高分子電解質膜の再生操作を行う電解式オゾン水製造方法。

【請求項2】 前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧力を変化させる操作は、前記電極（3，4）による押圧力を減少或いは増加又はこれらの組合せにより変化させるものである請求項1に記載のオゾン水製造方法。

【請求項3】 前記押圧力を変化させる操作は、予め設定された押圧力以下に減少された状態又は予め設定された押圧力以上に昇圧された状態が所定時間以上存在する様な圧力変化のパターンを有するものである請求項1又は2に記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項4】 前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧力を変化させる操作を、所定の周期で繰り返す様にしてなる請求項1乃至3のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項5】 前記オゾン水製造時における生成されたオゾン水の濃度（X），両極間に流れる電流値（A），前記両極間の電圧値（V）或いは生成されたオゾン水量の少なくとも1つを監視し、オゾン水の濃度或いはその製造能力が所定の値以下に低下した事を検知して前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧

力を変化させる操作を 1 回以上行う様にしてなる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項 6】 前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧力を変化させる操作による該固体高分子電解質膜の再生が不十分な状態に至ると、オゾン水の製造を停止して前記両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方を該固体高分子電解質膜（5）から離反させ、この状態を所定時間保持して該固体高分子電解質膜の再生を行った後、再度所定の運転条件でオゾン水の製造を再開する様にしてなる請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項 7】 前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧力を変化させる操作による該固体高分子電解質膜の再生が不十分な状態に至ると、前記固体高分子電解質膜（5）に対する前記電極（3，4）の押圧力を予め設定されている高い押圧力（P 7，P 8）に変化させてオゾン水の製造を継続する様にしてなる請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項 8】 固体高分子電解質膜（5）の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極（3）を、他面に陰極電極（4）を、夫々配置し、両電極を前記固体高分子電解質膜（5）に接触させた状態で該両電極間に直流電圧を印加し、該固体高分子電解質膜（5）の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極（3）側にオゾン水を生成させるオゾン水製造方法であって、

前記直流電源の電流値（A）又は電圧値（V）を、予め設定された条件に基づいて急速に変化させた後、元の値又はその近傍の値に復帰させるように電流又は電圧を変化させる操作によって、オゾン水製造を継続しつつ前記固体高分子電解質膜を再生させる電解操作を行う電解式オゾン水製造方法。

【請求項 9】 前記電流又は電圧を変化させる操作は、当該操作の開始時点の値から 0 又はその近傍の最小値と当該オゾン水製造装置の最大許容値の間で変化させると共に、該最小値及び最大許容値の状態を夫々所定時間保持させた後に元の値又はその近傍の値に変化させるものである請求項 8 に記載のオゾン水製造方法。

【請求項 10】 前記電流又は電圧を変化させる操作を、所定周期で繰り返す様にしてなる請求項 8 又は 9 に記載のオゾン水製造方法。

【請求項 1 1】 前記オゾン水製造時における生成されたオゾン水の濃度（X），両極間に流れる電流値（A），前記両極間の電圧値（V）或いは生成されたオゾン水量の少なくとも1つを監視し、オゾン水の濃度或いはその生成能力が所定の値以下に低下した事を検知して前記電流又は電圧を変化させる操作を1回以上行う様にしてなる請求項 8 又は 9 に記載のオゾン水製造方法。

【請求項 1 2】 前記両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方を前記固体高分子電解質膜（5）に押圧してオゾン水の製造を行うと共に、前記電流又は電圧の変化による該固体高分子電解質膜（5）の再生が不十分な状態に至ると、オゾン水の製造を停止して前記両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方を該固体高分子電解質膜（5）から離反させ、この状態を所定時間保持して該固体高分子電解質膜の再生を行った後、再度所定の運転条件でオゾン水の製造を再開する様にしてなる請求項 8 乃至 1 1 のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項 1 3】 前記両電極（3，4）を前記固体高分子電解質膜（5）に押圧してオゾン水の製造を行うと共に、前記電流又は電圧の変化による該固体高分子電解質膜（5）の再生が不十分な状態に至ると、前記固体高分子電解質膜（5）に対する前記両電極（3，4）の押圧力を予め設定されている高い押圧力（P 7，P 8）に変化させてオゾン水の製造を継続する様にしてなる請求項 8 乃至 1 1 のいずれかに記載の電解式オゾン水製造方法。

【請求項 1 4】 固体高分子電解質膜（5）の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極（3）を、他面に陰極電極（4）を配置し、両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極（3，4）を前記固体高分子電解質膜（5）に押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、該固体高分子電解質膜（5）の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極（3）側にオゾン水を生成させるオゾン水製造装置であって、

前記両電極（3，4）の前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧力の初期値を設定する設定手段（8 2）と、

生成された前記オゾン水の濃度（X）を検出する検出手段（8 4）と、

該検出されたオゾン水の濃度（X）を予め設定された所定の値（X s）と比較

する第 1 比較手段 (88a) と、

該第 1 比較手段 (88a) からの比較信号に基づいて、前記両電極 (3, 4) 間に供給される電流値 (A) を前記オゾン水の濃度 (X) が所定の値 (Xs) に近づく様に設定する第 1 指令手段 (86a) と、

装置の運転中の経過時間 (t) が予め設定された所定の値 (Tc) に達した事を検知して、或いは、前記オゾン水の濃度 (X) が予め設定された所定の値 (Xm) に達した事を検知して、前記固体高分子電解質膜 (5) に対する前記両電極 (3, 4) の押圧力を変化させると共に、所定時間経過後に前記押圧力を初期値に復帰させる第 2 指令手段 (86b) と、

を備えてなる電解式オゾン水製造装置。

【請求項 15】 固体高分子電解質膜 (5) の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極 (3) を、他面に陰極電極 (4) を配置し、両電極 (3, 4) の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極 (3, 4) を前記固体高分子電解質膜 (5) に押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、該固体高分子電解質膜 (5) の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極 (3) 側にオゾン水を生成させるオゾン水製造装置であって、

前記両電極 (3, 4) の前記固体高分子電解質膜 (5) に対する押圧力の初期値を設定する設定手段 (82) と、

生成された前記オゾン水の濃度 (X) を検出する検出手段 (84) と、

該第 1 検出手段 (84) で検出されたオゾン水の濃度 (X) を予め設定された所定の値 (Xs) と比較する第 1 比較手段 (88a) と、

該第 1 比較手段 (88a) からの比較信号に基づいて、前記両電極 (3, 4) 間に供給される電流値 (A) を前記オゾン水の濃度 (X) が所定の値 (Xs) に近づく様に設定する第 1 指令手段 (86a) と、

装置の運転中の経過時間 (t) が予め設定された所定の値 (Tc) に達した事を検知して、或いは、オゾン水の濃度 (X) が予め設定された所定の値 (Xm) に達した事を検知して、前記固体高分子電解質膜 (5) に対する前記両電極 (3, 4) の押圧力を変化させると共に、所定時間経過後に前記押圧力を初期値に復帰させる第 2 指令手段 (86b) と、

前記電流値（A）が、装置の所定の上限値（A_e）に達した事を判定する第2比較手段（88b）と、

該第2比較手段（88b）により前記電流値が所定の上限値（A_e）に達した事を検出し、且つ前記オゾン水の濃度（X）が所定の下限値（X_e）に達した事を検知すると、装置の運転を停止すると共に前記両電極（3，4）の一方或いは両方による前記固体高分子電解質膜（5）への押圧力を開放させると共に、所定時間経過後に装置を再稼働させる第3指令手段（86c）と、

を備えてなる電解式オゾン水製造装置。

【請求項16】 固体高分子電解質膜（5）の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極（3）を、他面に陰極電極（4）を配置し、両電極（3，4）の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極（3，4）を前記固体高分子電解質膜（5）に押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、該固体高分子電解質膜（5）の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極（3）側にオゾン水を生成させるオゾン水製造方法において、オゾン水製造中に性能の低下した前記固体高分子電解質膜（5）の性能を再生するに当り、

前記陽極電極（3）又は陰極電極（4）或いはこれら両電極（3，4）の前記固体高分子電解質膜（5）に対する押圧条件を、予め設定された条件に従って変化させた後、元の押圧条件に復帰させるように押圧力を変化させる操作を施す事により、該固体高分子電解質膜の性能を回復させる電解オゾン水製造装置における固体高分子電解質膜の再生方法。

【請求項17】 前記固体高分子電解質膜に対する押圧力を変化させる操作は、予め設定された押圧力以下に減少された状態又は予め設定された押圧力以上に昇圧された状態が所定時間以上存在する様な圧力変化パターンを有するものである請求項1-6に記載の固体高分子電解質膜の再生方法。

【請求項18】 固体高分子電解質膜（5）の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極（3）を、他面に陰極電極（4）を、夫々配置し、両電極を前記固体高分子電解質膜（5）に接触させた状態で該両電極間に直流電圧を印加し、該固体高分子電解質膜（5）の両面に水を流通させ、該流通水の電解に

よって前記陽極電極（３）側にオゾン水を生成するオゾン水製造方法にであって、オゾン水製造中に性能の低下した前記固体高分子電解質膜（５）の性能を再生するに当り、前記電流値（Ａ）又は電圧値（Ｖ）を、予め設定された条件に基づいて急速に変化させた後、元の値又はその近傍の値に復帰させるように電流又は電圧を変化させる操作を施す事によって、前記固体高分子電解質膜の性能を回復させる電解オゾン水製造装置における固体高分子電解質膜の再生方法。

【請求項１９】 前記電流又は電流を変化させる操作は、当該操作の開始時点の値から０又はその近傍の最小値と当該オゾン水製造装置の最大許容値の間で変化させると共に、該最小値及び最大許容値の状態を夫々所定時間保持させた後に元の値又はその近傍の値に変化させるものである請求項１８に記載のオゾン水製造方法。

【請求項２０】 固体高分子電解質膜（５）の両側より陽極電極（３）及び陰極電極（４）を押圧して電気化学反応を行わせつつ、該反応過程で性能の低下した前記固体高分子電解質膜（５）を再生する固体高分子電解質膜の再生方法であって、前記陽極電極（３）又は陰極電極（４）或いはこれら両電極（３，４）の前記固体高分子電解質膜（５）に対する押圧条件を、予め設定された条件に従って変化させた後、元の押圧条件に復帰させるように押圧力を変化させる操作を施す事により該固体高分子電解質膜の性能を回復させる固体高分子電解質膜の再生方法。

【請求項２１】 固体高分子電解質膜（５）の両側より陽極電極（３）及び陰極電極（４）を接触させて電気化学反応を行わせつつ、該反応過程で性能の低下した前記固体高分子電解質膜（５）を再生する固体高分子電解質膜の再生方法であって、前記両電極（３，４）間の電流値（Ａ）又は電圧値（Ｖ）を、予め設定された条件に基づいて急速に変化させた後、元の値又はその近傍の値に復帰させるように電流又は電圧を変化させる操作を施す事によって前記固体高分子電解質膜の性能を回復させる固体高分子電解質膜の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水の電解によりオゾン水を製造するオゾン水の製造方法に関するものである。詳しくは、オゾン水の製造を長時間に亘って連続的に製造し得る電解式オゾン水製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、オゾン水を製造する代表的な方法としては、ガス溶解法と水電解法とが知られている。最近では、次のような水電解法が注目され実用化が進んでいる。係る水電解法では、入手容易な水を原料とし、数十ボルト×数十アンペアの小型の電源装置を用いた小型の電解装置が使用される。

【 0 0 0 3 】

係る水電解法によるオゾン水製造方法としては、特開平 1 - 3 1 2 0 9 2 号公報、特開平 8 - 1 3 4 6 7 7 号公報、特開平 8 - 1 3 4 6 7 8 号公報に提案されているものがある。これらの装置の概要は、図 1 7 に示されており、以下の通りである。固体高分子電解質膜 5（以下単に『膜』又は『電解質膜』と記載する）が、オゾンに対して耐蝕性を有するもの（例えば、フッ素樹脂或いはガラス等）を内面にコーティングした陽極側ケーシング 1 と陰極側ケーシング 2 との間に配置されて、陽極側ケーシング 1 と陰極側ケーシング 2 を陽極室 6 と陰極室 7 とに画成する。該電解質膜 5 の陽極室 6 側の面には、オゾンを生成させる触媒機能を有する貴金属（白金等）16 を備えた陽極電極 3 が、押圧して接触されている。また、他方の陰極室 7 側の面には、貴金属（白金、銀等）20 の接触面を有する陰極電極 4 が、押圧して接触させている。陽極室 6 と陰極室 7 の夫々には、原料水の流入口 8、9 と流出口 10、11 が形成されている。両電極 3、4 間には直流電源 24 によって電極棒 19、23 を介して直流電圧が印加される。

【 0 0 0 4 】

係る構成の装置においては、陽極室 6 と陰極室 7 に夫々通水しつつ両電極間に直流電流を印加して通電すると、電解質膜 5 を挟んで水の電気分解が生じる。そして、陽極電極 3 側には酸素とオゾンが生成し、陰極電極 4 側には水素が発生する。この陽極電極 3 側で発生したオゾンは水中に溶解してオゾン水になり、流出口 10 からオゾン水として送出される。

【0005】

ここで効率的にオゾン水を生成するために、特開平8-134677号公報に開示されている様に、両電極3, 4の電解質膜5に接する部分を、夫々白金等の貴金属で形成した金網16, 20とする。また、その背面にオゾンに対して耐蝕性を有するチタン等で形成したラス網17, 21と電極板18, 22とを順に積層してろう付け、スポット溶接その他機械的に接合し、一体化した構造のものに電極棒19, 23を接合した電極構造とする。原料水は金網とラス網或いはラス網とラス網とからなる流路を流通する間に激しい乱流と渦流を生じ、これにより、陽極電極側で生成したオゾンは発生直後に瞬時にして水中に溶解される。この溶解が電解質膜の陽極電極面で連続的に生じ且つ累積する結果、高濃度のオゾン水が得られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、係る装置によって初期設定した電流密度で所定濃度のオゾン水を製造すべく連続運転を行うと、電解質膜の性能の低下（膜劣化）が生じ、時間経過と共にオゾン水中のオゾン濃度の低下が生じるので、これを防止するために電流密度を上昇させる方式がとられていた。即ち、図18に示す様に、オゾン水中のオゾン水の濃度 X を所定の値 X_s に維持する様に電流値 A （電流密度、以下同じ）を制御していくと、運転時間の経過と共に電流値は上昇し、時間 t_1 では、遂に装置に許容されている電流上限値 A_e に達する。この状態に達すると、これ以上の電流値の増加が行えないから、次第にオゾン水の濃度 X が低下し、所定の限界値 X_e にまで低下する（時間 t_2 ）。この限界値 X_e に達すると、一般には、この時点で装置の運転を停止し、装置の分解と劣化した電解質膜5の交換が行われる事になる。しかしながら、これでは、オゾン水製造装置の分解、再組立が煩わしいのみならず、装置稼働効率も著しく低くなり、オゾン水製造コストを高価なものにしていた。

【0007】

そこで、この電解質膜の煩雑な交換作業を軽減し、電解質膜5の再生を、装置を分解する事なく容易に行う方式が本出願人等によって特願平9-340188

号（特開平 1 1 - 1 7 2 4 8 2 号）にて提案されている。即ち、この方式は、図 1 9 に示している様に、前記積層タイプの陽極電極 3 及び陰極電極 4 の背面に、夫々電極棒 1 9, 2 3 が接続されている点は、前述の図 1 7 の装置と同一である。しかし、図 1 9 の装置では、その構造が図 1 7 の装置と次の点で異なっている。該電極棒 1 9, 2 3 が、前記陽極側ケーシング 1 及び陰極側ケーシング 2 に夫々形成されている貫通孔 1 2, 1 3 を挿通して配置され、夫々の端部が、流体圧シリンダ装置 1 4, 1 5 に接続され、これにより陽極電極 3 及び陰極電極 4 が夫々電解質膜 5 に対して進退自在となしている点である。

【 0 0 0 8 】

上記特開平 1 1 - 1 7 2 4 8 2 号に提案されている方式は、以下の通りである。前記図 1 8 において、電流値 A が許容された上限値 A_e に達した後のオゾン水の濃度 X が所定の下限值 X_e に達すると装置の運転を停止（通電、通水の停止）し、図 2 0 に示している様に、前記流体圧シリンダ 1 4, 1 5 を作動させて前記両電極 3, 4 を電解質膜 5 から離反させて該膜に対する押圧力を開放する。そして、この状態を一定時間保持して電解質膜の再生を行った後、再度、両電極を電解質膜に向けて前進させて所定押圧力で押圧し、通電、通水を開始して装置の運転を再開する。即ち、装置運転時に経時的劣化した電解質膜を押圧力を解除する事によって開放し該電解質膜の再生を行う様にしたものである。

【 0 0 0 9 】

この運転状態をタイムチャートに示すと図 2 2 の如きものとなる。即ち、図 1 8 の場合と同様に、オゾン水の濃度 X が所定の濃度 X_s に維持される様に、電流値 A は、運転時間 t の経過と共に上昇し、時間 t_1 で該電流値 A は、装置に許容されている上限値 A_e に達する。これ以上の電流値の上昇は行えないから、この時点で、装置への通電、通水を停止し、装置の運転を休止する。即ち、図 2 0 に示している様に、両電極 3, 4 を後退させて電解質膜 5 と離反させ、装置の運転を休止する。この状態を所定時間保持した後、時間 t_3 に至ると両電極 3, 4 を再度前進させて電解質膜 5 に押圧し通電と通水を再開して運転を再開する（時間 t_3 ）。以後同様にして電流値 A が上限値 A_e に達すると（時間 t_4 ）同様にして運転を休止し、所定時間経過した後（時間 t_5 ）運転を再開する。この操作を

繰り返し行い、運転再開後も所定のオゾン水の濃度が得られなくなると、その時点で電解質膜 5 の交換を行う方式である。

【 0 0 1 0 】

この場合には、電解質膜の交換頻度は少なくなり、電解質膜の寿命向上と装置メンテナンスの容易化を達成している点では、従来法に比して効果が認められるが、装置を頻繁に停止しなければならないため、連続したオゾン水の製造が不可能である点では従来の問題点の基本的解決には至っていない。

【 0 0 1 1 】

そこで、本出願人等は、上記特願平 9 - 3 4 0 1 8 8 号の優先権主張に基づく P C T 出願 (P C T / J P 9 8 / 5 5 7 6) において、更に上記方法を改良する方式を提案している。この方式も図 1 9 に示した如き両電極を電解質膜に対して進退させる様にした機構を有する電解式オゾン水製造装置を用いるものであるが運転方法が異なっている。

【 0 0 1 2 】

即ち、図 2 3 にその運転タイムチャートを示している様に、オゾン水中のオゾン水の濃度 X が一定値 X_s となる様に電流値 A を上昇させて行く点は従前の方式と同一である。電流値 A が装置の許容限界値である上限値 A_e に達すると (時間 t_1)、前記電解質膜を押圧している電極の面圧 P を、初期の P_1 から、より高圧の P_2 に高める。するとオゾン生成速度が向上し、所定のオゾン水の濃度 X_s を維持するために必要な電流値 A は低下するので、電流密度 A はその上限値 A_e から正常運転値 A_0 に低下する。この状態で運転を継続していると、再び電解質膜に件って所定のオゾン水の濃度を維持するために必要な電流値が次第に増加し、再度その上限値 A_e に達する (時間 t_6)。この時点で再度電解質膜への押圧力 P を、更に高い圧力の P_3 に昇圧すると、再び所要の電流値が低下し、再度電流値が上限値 A_e に達する (時間 t_7)。この時点で電解質膜の押圧力を更に高められる場合には同様の操作を繰り返し行う事になる。しかし、該電解質膜の押圧力が設定された上限値に達している場合には、電流密度が上限値 A_e の状態で運転を継続する。そして、オゾン水の濃度 X が下限値 X_e にまで低下すると (時間 t_8) 装置の運転を停止し、前述の図 2 0 に示した場合と同様に

、電極による電解質膜の押圧状態を開放して該電解質膜に作用していたストレスを放出させ、膜機能の復元を図る。その後、再度電極を電解質膜に初期の押圧力で押圧し、通電、流水を再開して装置の運転を再開するか、装置を分解して電解質膜を交換するかのいずれかの方策がとられる。

【 0 0 1 3 】

この方式によると、電流密度が上限値 A_e に達しても、電解質膜に対する電極の押圧力 P を高める事によって電流密度を低下させる事ができるので、装置の運転継続時間を飛躍的に増大させる事が可能となる。しかしながら、電極の押圧力 P が上限値に達すると、装置の運転を停止して、膜の性能の回復を待たねばならない点では、長期間に亘る連続運転は不可能であった。

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明は、上記各改良方式を更に改良して、電解式オゾン水製造方式における念願とも言える長期連続運転を達成する事を最大の目的とするものである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、係る観点の元になされたものであって、基本的には2つの方法がある。先ず、第一の方法は、電解質膜の片面にオゾンを発生させる触媒機能を備えた陽極電極を、他面に陰極電極を配置し、両電極の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極を前記電解質膜を押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、前記電解質膜の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極側にオゾン水を生成させるオゾン水製造方法において、通水、通電を継続した状態で、前記陽極電極又は陰極電極或いはこれら両電極の前記電解質膜に対する押圧条件を、予め設定された条件に従って変化させた後、元の押圧条件に復帰させるように押圧力を変化させる操作によって、オゾン水を製造しつつ電解質膜の再生操作を行う様にしたものである。

【 0 0 1 6 】

この方法において、前記電解質膜に対する押圧力を変化させる操作は、前記電極による押圧力を減少させる方向或いは増加させる方向又はこれらの組合せで変

化させる事ができる。又、この押圧力を変化させるパターンは、予め設定された押圧力以下に減少された状態又は予め設定された押圧力以上に昇圧された状態が一定時間以上存在する様な圧力変化のパターンを有するものがこの好ましい。更に、この操作を、所定周期で繰り返す方式とオゾン水の生成能力が所定の値以下に低下した事を検知して1回又は複数回行う方式があり、いずれの方式を採用するかは任意である。

【 0 0 1 7 】

次に、第二の方法は、前記押圧力を変化させる操作に代えて、電流又は電圧を変化させる操作を行うものであり、具体的には、通水、通電を継続した状態で、直流電源の電流値又は電圧値を、予め設定された条件に基づいて急速に変化させた後、元の値又はその近傍の値に復帰させるように電流又は電圧を強制的に変化させる操作を行う事によって、オゾン水を製造しつつ電解質膜の再生を行う様にしたものである。

【 0 0 1 8 】

この方法において、前記電流又は電圧を強制的に変化させる操作は、当該操作の開始時点の値から0又はその近傍の最小値と装置の最大許容値との間で変化させると共に、該最小値及び最大許容値の状態を夫々一定時間保持させた後に元の値又はその近傍の値に変化させる方式が好ましい。又、この強制的に変化させる操作を所定周期で繰り返す方式とオゾン水の濃度又はその生成能力が所定の値以下に低下した事を検知して1回又は複数回行う方式とがある。

【 0 0 1 9 】

又 上記第一 第二の方法による電流又は電圧を強制的に変化させる操作によっても電解質膜の再生が不十分な状態に至ると、オゾン水の製造を停止して前記両電極を該電解質膜から離反させ、この状態を所定時間保持して該電解質膜の再生を行った後、再度所定の運転条件でオゾン水の製造を再開する方式もある。この方式によれば、電解質膜の寿命を更に一層向上させる事が可能となる。

【 0 0 2 0 】

同様に、前記押圧力を変化させる操作或いは電流又は電圧を強制的に変化させ

る操作によって、電解質膜の再生が不十分な状態に至ると、前記電解質膜に対する前記電極の押圧力を予め設定されている高い押圧力に変化させて、オゾン水の製造を継続する方式もある。この方式によれば、オゾン水の連続製造を更に飛躍的に延ばす事が可能となる。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について図面を用いて詳細に説明する。先ず、本発明の第一の方式について説明する。この方式で使用するオゾン水製造装置は、図 2 1 に示すように、オゾン水製造装置本体 1 と、圧力制御装置 8 1 と、押圧力の設定部 8 2 と、電源装置 2 4 と、原料水供給源 8 3 と、検出手段を構成するオゾン水の濃度検出センサ 8 4 と、制御装置本体 8 5 とを備えている。ここで、オゾン水製造装置本体 1 は、図 1 9 の装置と同一符号が付されている部分は同一のものであるため、説明を省略する。

【 0 0 2 2 】

圧力制御装置 8 1 は、オゾン水製造装置本体 1 の進退駆動部 1 4、1 5 に接続されており、圧力を制御するようになっている。押圧力の設定部 8 2 は、圧力制御装置 8 1 に接続されており、所定の押圧力に設定できるようになっている。電源装置 2 4 は、両電極 3、4 に電圧を印加する電源であり、電流値を検出する第 2 検出器を備えている。原料水供給源 8 3 は、オゾン生成の原料となる水を供給するものである。オゾン水の濃度検出センサ 8 4 は、オゾン水の濃度を検出するセンサである。

【 0 0 2 3 】

制御装置本体 8 5 は、制御部 8 6 と、タイマー 8 7 と、比較部 8 8 と、設定値の格納部 8 9 とを備え、圧力制御装置 8 1 と、電源装置 2 4 と、原料水供給源 8 3 に種々の指令を送るようになっている。

【 0 0 2 4 】

制御部 8 6 は、第 1 指令部 8 6 a と、第 2 指令部 8 6 b と、第 3 指令部 8 6 c とを備えている。第 1 指令部 8 6 a は、第 1 比較器 8 8 a と、電源装置 2 4 に接続されており、第 1 比較器 8 8 a からの信号に基づいて、オゾン水の濃度 (X)

が所定の目標値 (X_s) に近づくように両電極 3、4 間に供給される電流値 (A) を設定するように電源装置 24 に指令するようになっている。

【0025】

第 2 指令部 86 b は、第 1 比較器 88 a と後述する第 3 比較器と圧力制御装置 81 に接続されている。第 2 指令部 86 b は、第 3 比較器からの信号に基づいて装置の運転中の経過時間 (t) が所定の値 (T_c) に達したことを検知すると、両電極 3、4 の押圧力を変化させる指令を圧力制御装置 81 に出力するようになっている。また、第 2 指令部 86 b は、第 1 比較器 88 a からの信号に基づいてオゾン水の濃度 (X) が設定値 (X_m) に達したことを検知すると、両電極 3、4 の押圧力を変化させる指令を圧力制御装置 81 に出力するようになっている。さらに、第 2 指令部 86 b は、第 3 比較器からの信号に基づいて装置の運転中の経過時間 (t) が所定の値 (T_1) に達したことを検知すると、両電極 3、4 の押圧力を初期の押圧力に変化させる指令を圧力制御装置 81 に出力するようになっている。

【0026】

第 3 指令部 86 c は、第 2 比較器 88 b と電源装置 24 と原料水供給源 83 と圧力制御装置 81 とタイマー 87 に接続されている。第 3 指令部 86 c は、第 2 比較器 88 b の信号に基づいて電流値が上限値 (A_e) に達したことを検知し、且つ、第 1 比較器 88 a からの信号に基づいてオゾン水の濃度 (X) が下限値 (X_e) に達したことを検知すると、電源装置 24 と原料水供給源 83 と圧力制御装置 21 を OFF にする指令を出力するようになっている。また、第 3 指令部 86 c は、タイマー 87 からの信号に基づいて所定時間経過後に装置を再稼働させる指令を電源装置 24 と原料水供給源 83 と圧力制御装置 81 に出力するようになっている。

【0027】

比較部 88 は、第 1 比較器 88 a と第 2 比較器 88 b に加えて、図示されない第 3 比較器と第 4 比較器を備えている。第 1 比較器 88 a は、オゾン水の濃度検出センサ 84 と設定値の格納部 89 と第 1 指令部 86 a と第 2 指令部 86 b に接続されている。第 1 比較器 88 a は、所定の値 (X_s) とオゾン水の濃度 (X)

とを比較して、濃度の偏差を示す信号を第1指令部86aに出力するようになっている。また、第1比較器88aは、所定の値(X_s)とオゾン水の濃度(X)とを比較し、オゾン水の濃度(X)が所定の値(X_s)に達すると、オゾン水の濃度(X)が所定の値(X_s)に達したことを示す信号を第2指令部86bに出力するようになっている。

【0028】

第2比較器88bは、電源装置24と設定値の格納部89と第3指令部86cと接続されている。第2比較器88bは、電源装置24内の電流検出器から取り込んだ電流値と、上限値(A_e)とを比較して、電流値が上限値(A_e)に達すると、電流値が上限値(A_e)に達したことを示す信号を第3指令部86cに出力するようになっている。

【0029】

第3比較器は、タイマー87と設定値の格納部89と第1指令部86aと第3指令部86cに接続されている。第3比較器は、装置の運転中や停止中の経過時間を所定時間(T_c)等と比較し、装置の運転時間や停止時間が所定時間(T_c)等に達すると、所定の時間に達したことを示す信号を第1指令部86aや第3指令部86cに出力するものである。また、第4比較器は、装置が停止した回数(N)を予め設定された所定の回数(N_e)と比較するものである。

【0030】

設定値の格納部89には、予め設定されたオゾン水の濃度(X_s)、(X_m)、(X_e)や、予め設定された装置の運転時間(T_c)や、予め設定された電流値の上限値(A_e)等が格納されている。

【0031】

次に、本発明の第一の方式についての実施形態を図1の運転タイムチャートと、該タイムチャートの運転を行うためのフローチャートである図2と、図21とを用いて説明する。

【0032】

先ず、図2において、運転開始時には、電源装置24のスイッチが入れられて両電極3, 4間に直流電圧が印加され、流水口8, 9から原料水の通水が開始さ

れる (S1)。次に、押圧力の設定部 82 により両電極 3, 4 の電解質膜 5 に対する押圧力を初期値 P_1 に設定する (S2)。また、タイマー 87 によって経過時間の計測が開始される (S3)。電解によりオゾン水が生成して流出口 10 よりオゾン水が送出され始めると、このオゾン水の濃度 X をオゾン水濃度検出センサ 84 で常時検出し、該検出された濃度 X を第 1 比較器 88a でオゾン水の濃度の目標値 X_s と比較する (S4)。ここで、該目標値 X_s は所定のばらつき (x) を許容する様に設定されているので、実際には、検出された濃度 X は $X_s \pm x$ ($\approx X_s$) と比較される。オゾン水の濃度が低い場合 ($X < X_s$) には (S4、NO)、第 1 指令部 86a からの信号によって、電源装置 24 は、その時の電流値 A に予め設定されている電流値 a を加え、 A を $A + a$ に変更して運転を行う (S5)。一方、オゾン水の濃度 X が所定の値より高い場合 ($X > X_s$) には (S4、NO)、第 1 指令部 86a からの信号によって、電源装置 24 は、その時の電流値 A から電流値 a を減じた $A - a$ に変更して運転を行う。これにより、常時オゾン水の濃度 X は X_s 近傍の値に維持される様に電流値 A が制御されている。

【0033】

図 1 は、この様にしてオゾン水の濃度が X_s に達した時点以降の状態を示している。この状態で運転を継続していると、図 1 に示した如く電流 A 及び電圧 V の値は、電解質膜の劣化に伴ってオゾン水の濃度 X を濃度 X_s に維持する様に時間 t の経過と共に次第に上昇していく。そこで、電解質膜の性能が低下してオゾン水の濃度 X が許容される下限値 X_e にまで低下しない様な適当な時間 (T_c) を予め設定しておく。第 3 比較器で時間 t の経過を監視しておき、 $t \geq T_c$ に至る (時間 t が T_c 以上) になると、通電及び通水を維持した状態で (即ち、装置の運転を継続している状態で)、第 2 指令部 86b の信号に基づいて圧力制御装置 81 を制御し、両電極 3、4 の押圧力 P を初期値 P_1 から低圧の P_4 に変更させる (S7)。また、押圧力 P を変更させると同時に押圧力の変化の開始後の経過時間 (t') をタイマーで計測を開始する (S8)。

【0034】

押圧力の低下により電解質膜 5 と両電極 3, 4 との間の接触抵抗が増加するため、電流値 A は初期値 A_0 よりも低電流値の A_1 に低下すると共に、オゾン水の

濃度 X も所定値 X_s から僅かに低下し始める。一方、電圧 V は、電源の最大電圧値 V_e にまで上昇する事になる。この状態では、オゾン水の濃度は低下を続けているので、該オゾン水の濃度が許容下限値 X_e 以上に維持されている期間内の適当な時間（時間 t_{11} ）までの所定の期間（ T_1 ）これを保持する。即ち、第3比較器は、低圧に変更した後の経過時間 t' と低圧保持期間 T_1 とを比較し、 $t' \geq T_1$ に達すると（S9、YES）、その信号を第2指令部86bに出力する。そして、第2指令部86bから押圧力 P を初期値 P_1 に復帰させる信号を圧力制御装置81に出力する（S2へ移行）。前述の要領で、オゾン水の濃度 X が所定の値 X_s に維持される様な運転が再開される。この結果、オゾン水の濃度 X は所定の値 X_s に復帰し、電流、電圧も夫々元の値近傍に復帰する。尚、復帰直後においては、オゾン水の濃度は設定値 X_s 以下であるので、これを回復するために電流値 A は瞬間的に装置の許容最大値 A_e にまで上昇してオゾン水の濃度を高める。しかし、オゾン水の濃度が所定値 X_s に戻ると電流値も初期値 A_0 近傍に復帰する。

【0035】

上記操作において、電解質膜に対する両電極3、4の押圧力 P を低圧の P_4 に下げている期間 T_1 は該電解質膜の再生期間であり、その再生原理は明確ではない。しかし、後述する如く時間経過と共に膜内或いは膜面に蓄積した有害物（水素イオン及び原料水中に含有されている不純物のイオン等）により機能の低下した電解質膜に押圧力の変化を施す事によって、有害物の平衡状態を破壊して膜性能の回復が図られるものと推定される。

【0036】

同様に、所定の押圧力を変化させる周期 T_c に達すると（時間 t_{12} ）、前述の要領で押圧力 P を初期値 P_1 から P_4 に低下させ、この状態を時間 t_{13} までの一定時間（ T_1 ）保持させた後に再度押圧力を初期値 P_1 に復帰させる。この様な操作を、装置の運転を休止する事なく、繰り返し行う事になる。

【0037】

上記方法において、押圧力を低圧 P_4 に保持するための時間 T_1 （以下、「低圧時間」という。）は、基本的には、オゾン水の濃度が許容された下限値 X_e に

至るまでの時間であれば任意である。又、この繰り返し周期（ $t_{10} \sim t_{12}$ の期間 T_c ）はオゾン水の濃度が許容下限値 X_e に至るまでの期間であれば任意であるが、両者の関係は考慮されなければならない。即ち、該繰り返し周期 T_c が長ければ低圧時間 T_1 も長くなり、繰り返し周期 T_c が短ければ低圧時間 T_1 も短くて良い事になる。一般的には、繰り返し周期 T_c を 10 分～30 分程度に設定した場合には、低圧時間 T_1 は数秒、即ち、1～5 秒程度に設定される事になる。尚、押圧力を変化させることにより電解質膜の回復が限界に近くなると、押圧力を初期値 P_1 に復帰させた後の電流値 A が初期値 A_0 よりも高い値となり、押圧力を変化させる操作の度に次第に高くなって、遂には短時間で上限値 A_e に達し、オゾン水の濃度 X が許容下限値 X_e に達することになる。かかる事態に到った後の処理については後述する。

【 0 0 3 8 】

上記した図 1 の例においては、押圧力 P を初期値 P_1 から低圧の P_4 に急激に変化させ、その低圧状態を一定時間（ T_1 ）保持させる様にしている。この押圧力を変化させるパターンには種々の変形例がある。図 3 は、この押圧力を変化させるパターンの種々の例を示したもので、同図中（イ）は、押圧力 P を初期値 P_1 から前記 P_4 よりも低い圧力の P_5 に V 字状に変化させる方式である。この場合には、前記 P_4 以下の押圧力に時間 t_{16} から t_{17} の所定期間保持される事になる。この場合には、電流も押圧力の低下に連れて低下すると共に、図 1 の場合の低電流 A_1 よりも更に低い値 A_2 にまで低下し、押圧力の増加に連れて次第に上昇する。一方、電圧は押圧力の低下に連れて上昇し許容最大値に達した後、その状態が継続し、押圧力の回復に連れて初期値に戻り得る事になる。

【 0 0 3 9 】

次に、同図（ロ）は、前記（イ）とは前記押圧力を U 字状に変化させた点で相違し、設定された低圧 P_4 より低い圧力に時間 t_{18} から t_{19} の間で保持されている。次に同図（ハ）は、押圧力を V 字状に変化させた点は前記（イ）と同一である。しかし、時間 t_{20} において所定の低圧 P_4 に達し、直ちに P_0 に向けて昇圧される様になっている。即ち、この場合には、所定の低圧 P_4 以下の圧力における保持時間はないが、この方式でも、格別問題はない。但し、この場合には、図

1 の押圧力を変化させる操作や前記（イ），（ロ）の押圧力を変化させる操作に比べて電解質膜の回復力が劣る傾向にあるので、繰り返し周期を短くするか、或いは、設定低圧 P_4 の値を低く設定する等の考慮が必要である。

【0040】

次に、図4は、上記図1の方法の他の変形例である。装置運転中における電解質膜の性能の低下が少ない期間内における適当な時間 t_{21} に至ると、前記電極の電解質膜に対する押圧力 P を初期値 P_1 から低圧の P_4 に低下させる点は、前記図1の場合と同一である。本例では、時間 t_{22} までの所定期間（ T_2 ）内に、該押圧力 P の初期値 P_1 への復帰と低圧 P_4 への変化とをパルス状に1回～複数回行うと共に、この操作を周期的に実施する様にしている。これにより低圧時間（ Δt ）の度に、少しずつ電解質膜の性能回復がなされる事になる。又、この場合のオゾン水の濃度 X は、押圧力の変化が微小時間（ Δt ）毎に繰り返されている間は減少と増加を繰り返しつつ少しずつ変化する。時間 t_{22} に達すると、このパルス状の圧力の変化を中止して元の押圧力 P_1 に復帰させて運転を継続し、更に所定時間（ T_C ）経過後の時間 t_{23} に達すると、同様のパルス状の押圧力の変化を時間 t_{24} まで行い、再度元の押圧力 P_1 に復帰させて運転を継続する。

【0041】

又、このパルス状の押圧力を変化させる場合の制御は、図21に示す第2指令部86bと第3比較器とタイマー87に相当する各第2指令部と第3比較器とタイマーとを複数個直列に設けて押圧力の変化を複数回繰り返させる様になし、時間 T_1 を T_2 に置き換える事によって制御回路を形成できるので、詳細説明は省略する。

【0042】

この場合の押圧力の変化の繰り返し期間（ T_2 ）及び押圧力を変化させる操作の周期（ $t_{21} \sim t_{23}$ の期間 T_c ）は、前述の場合と同様に、オゾン水の濃度 X が許容下限値 X_e に低下するまでの期間内であれば任意である。又、上記押圧力を変化させる操作によっても電解質膜の性能回復が充分に行えなくなると、オゾン水の濃度 X が許容下限値 X_e に達する事になる。オゾン水の濃度 X が許容下限値 X_e に達した後の処置については後述する。

【 0 0 4 3 】

次に、図 5 は、本発明の他の実施形態を示す運転タイムチャートである。オゾン水の濃度が所定の値 X_s となる様に運転制御を行いつつ運転を継続すると、電流値 A は次第に上昇し、時間 t_{31} において装置に許容された上限値 A_e に達する。その状態で更に運転を継続していると、オゾン水の濃度は次第に低下してくるので、許容下限値 X_e と所定値 X_s との間の適当な値 X_m を設定しておく。この設定値 X_m が検出されると（時間 t_{32} ）、前述の図 1 の場合と同様に電解質膜の押圧力を初期値 P_1 から低圧の P_4 に変化させ、この状態を時間 t_{33} までの所定期間（ T_3 ）保持した後、再度初期値 P_1 に復帰させる。即ち、図 1、3、4 の例は、所定期間（ T_c ）毎に押圧力を変化させる操作を行って電解質膜の再生を行うものである。これに対して、本実施形態では、押圧力を変化させる操作により電解質膜の再生を行う点では同一であるが、オゾン水の濃度の低下を検出して押圧力を変化させる操作を開始する点で相違している。

【 0 0 4 4 】

この運転タイムチャートを実現するためのフローチャートを図 6 に示す。図 6 において、電流値 A が装置の上限値 A_e に達するまではオゾン水の濃度が所定の値 X_s となる様に制御される点は（ $S_1 \sim S_4$ ）、図 2 の場合と同一である。電流値 A が上限値 A_e に達した事が第 2 比較器 88b にて検出されると（ S_5 、YES）、これ以後のオゾン水の濃度は低下を開始するので、オゾン水の濃度検出センサ 84 にてオゾン水の濃度の低下状態を検出し続ける。該オゾン水の濃度 X が設定値 X_m 以下に低下すると（ S_7 、YES）、第 2 指令部 88b にて押圧力を初期値 P_1 から低圧の P_4 に変更を指示する（ S_8 ）。この押圧力を変化させる状態の経過時間 t' が所定の時間 T_3 を経過したか否かを第 3 比較器にて判断する（ S_8 、 S_9 ）。経過時間 $t' \geq T_3$ となると（ S_{10} 、YES）、第 3 比較器は、第 2 指令部 86a に信号を出力する。そして、第 2 指令部 86b は、再度、押圧力 P を初期値 P_1 に設定する信号を圧力制御装置 81 に出力し（ S_2 へ移行）、装置の運転が継続される。

【 0 0 4 5 】

この方式においても、押圧力を変化させるパターンは、図 3 に示した如き V 字

状、U字状等の他の形態でもよく、又、押圧力を変化させる操作の期間（ T_3 ）内において、図4に示した方式と同様に圧力を微小時間 Δt 毎のパルス状に変化させる操作を複数回行う様にしてもよい事はいうまでもない。更に、押圧力を変化させる操作の開始は、本例では、オゾン水の濃度が X_m に達した事を検出して行っている。しかし、この押圧力を変化させる操作の開始は、電流、電圧或いは原水の供給量（オゾン水濃度が低下すると、原水供給量を減少させて濃度の回復を図る方式がある）を検出し、その値が所定の値に達した時点で行うことも可能である。

【0046】

次に、図7は、本発明の他の実施形態を示す運転タイムチャートである。前記図1～図5の方式と異なる点は、電解質膜の押圧力を変化させる操作にある。即ち、図1、3～5の方式では、押圧力の変化は、押圧力を減少させる方向の変化である。これに対して、本実施形態では、押圧力を上昇させる場合の例を示している。即ち、図7において、オゾン水の濃度を所定の値 X_s に維持する様に運転を行っていると、電流値 A が次第に増加してくる事は前述の通りである。該電流値 A が装置の許容上限値 A_e に至る前の適当な時期（ t_{41} ）に、前記電極の電解質膜に対する押圧力を初期値 P_1 から、より高圧の P_6 に昇圧し、この状態を時間 t_{42} までの一定時間（ T_4 ）保持させて電解質膜の再生を行う。この場合には、両電極と電解質膜との接触抵抗が小さくなるので、電流値 A は上限値の A_e にまで上昇し、電圧は逆に低圧の V_1 に低下し、オゾン水濃度は、短時間僅かながら上昇する。しかし、一定時間が経過して前記押圧力を初期値 P_1 に戻すと、電流値、電圧値及びオゾン水濃度は、夫々初期値に戻る。この操作を所定周期で繰り返し行う事になる。

【0047】

尚、同図において、時間 t_{45} の時点では、図1の場合と同様に押圧力 P を初期値 P_1 から低圧の P_4 に低下させ、この圧力を所定時間（ T_4 ）保持した後、時間 t_{46} で再度 P_1 に昇圧させる方式を示している。この様に、押圧力を変化させる操作は、初期圧 P_1 から低圧 P_4 に減少させる方式と高圧の P_6 に増加させる方式とこれらを適宜組み合わせた方式とがあり、この選択は任意である。又、押

圧力を変化させる操作の具体的な方式も、図3に示した様に種々のパターン或いは図4に示したパルス状の圧力変化を与える等、種々のバリエーションがあり、これらのパターンを単一或いは組合せで使用する事も可能である。

【 0 0 4 8 】

次に、上記押圧力を変化させる操作を繰り返し行いつつ長期連続運転を行った結果、係る押圧力を変化させる操作での性能の回復が限界に達した場合について説明する。図8は、図1に示した方式による押圧力を変化させる操作を繰り返しつつ運転を継続した場合の運転タイムチャートである。図8において、図中（a）の区間は、通常の運転時の状態を示しており、前述の通り一定の周期で押圧力を初期値P1から低圧P4に減少させ、その値を一定時間（T1）保持させた後、初期値P1に復帰させる操作を繰り返す状態を示している。オゾン水の濃度Xは常に設定値Xsに維持されている。ところがこの運転を長期間継続していると、次第に電解質膜の性能の回復能力が低下し、図中（b）に示した様に、電流値Aは、押圧力を減少させる操作を行う時間t64に至るまでに装置の許容上限値Aeに達する様になる。更に、この状態が続くと、図中（c）に示した様に、電流値は時間t65の時点で上限値Aeに達し、この時点からオゾン水の濃度も低下を始めて押圧力を変化させる操作後も電解質膜の機能回復は不十分となる。従って電流値は上限値Aeから低下せず、このためオゾン水の濃度の低下傾向は続き、遂に時間t66の時点でオゾン水の濃度は下限値Xeに達する。これ以上の押圧力を変化させる操作による電解質膜の再生操作の継続は無意味となる。

【 0 0 4 9 】

本発明では、この時点以降の事を記載して示すものの方策がある。第一の方策は装置の運転を停止し、装置を分解して電解質膜の交換を行う方策であり、第二の方策は、前記特開平11-172482号に示された方式、即ち、装置の運転を停止して電解質膜を休止させて膜機能の回復を待つ方策であり、第三の方策は、PCT/JP98/5576号に示した様に、電解質膜への押圧力を高めて膜の活性化を行う方策である。ここで、第一の方策は、電解質膜の交換であるので、詳細説明は省略し、第二及び第三の方策について説明する。

【 0 0 5 0 】

先ず、第二の方策について図 9 を用いて説明する。S 1 ～ S 6 は、図 6 の場合と同様であるので説明を省略する。図 8 の (b) の状態では (S 5)、電流値 A は途中で上限値に達している ($A = A_e$) ので (S 5、Y E S)、この場合には、第 2 比較器 8 8 b から第 1 比較器 8 8 a に判断が移行し、ここでオゾン水の濃度が下限値 X_e に達していないかどうか判断される (S 7)。そして、電流値 A は上限値 A_e には達しているが、オゾン水の濃度 X が未だ下限値 X_e に達していなければ (S 7、Y E S)、第 3 比較器で押圧力の変化の繰り返し周期 T_c に達しているか否かを判断する (S 8)。S 8 において、 $t \geq T_c$ になると (S 8、Y E S)、図 2 に示す S 7 と同様に押圧力を低圧の P 4 に変更し (S 9)、図 2 に示す S 8 と同様にタイマー 8 7 で押圧力の変化の開始後の経過時間 (t') の計測を開始する (S 1 0)。そして、図 2 に示す S 9 と同様に、この状態を所定時間 (T_1) 保持し (S 1 1)、 $t' \geq T_1$ に達すると (S 1 1、Y E S)、再度、押圧力 P を初期値 P 1 に復帰させて運転を継続する (S 2 へ移行)。

【 0 0 5 1 】

次に、図 8 の (c) の状態に至ると (S 5)、電流値 A は上限値 A_e に達した後、オゾン水の濃度 X は次第に低下していく。そして、オゾン水の濃度 X が下限値 X_e を下回る事になると (S 7、N O)、第 1 比較器 8 6 a からの信号は第 3 指令部 8 6 c に送られる。ここでは、電源は O F F となし、原料水の給水も停止し、前記図 2 0 に示した如く、陽極電極 3 及び陰極電極 4 を電解質膜 5 から離反させて装置の運転を停止する (S 1 2)。この停止工程は、前述の特開平 1 1 - 1 7 2 4 8 2 号公報に記載されている方式に則り、電解質膜 5 を休止させて該電解質膜の膜機能の回復を行う膜再生工程に相当する。この運転を停止する回数 N を図示されないカウンタで計数しておき (S 1 3)、所定の回数 N_e に達しているか否かを第 4 比較器で判別する。所定の回数に達していない場合には (S 1 4、N O)、停止時間 t が所定の停止期間 T_r を経過するまで第 3 比較器で比較を続ける (S 1 5)、(S 1 6、N O)。所定の停止期間 T_r が経過すると (S 1 6、Y E S)、そのことを伝える信号が第 3 指令部 8 6 c に送信されて装置の運転が開始される (図 8 の e の部分) (S 1 へ移行)。

【 0 0 5 2 】

上記の装置停止期間 T_r では、電解質膜の押圧力は完全に解放された状態であり、この間に押圧力により該電解質膜に蓄積した不純物等を放出して膜の再生を行うものである。この期間 T_r は、少なくとも 30 分以上、好ましくは 3 ～ 12 時間程度が必要である。この休止期間中に電解質膜の膜機能の再生が行われると、図 8 の区間 (e) に示した通り、時間 t_{67} から電解質膜を初期値 P_1 で両電極によって再度押圧し、通水、通電を再開する。初期設定の通りの運転条件で運転の再開を行うと、前述の図 1 の場合と同様に、電流値 A は初期値 A_0 からスタートし、オゾン水の濃度 X は速やかに所定の値 X_s となる。以後は、図 1 に示した通りの押圧力を変化させる操作を繰り返しながら運転を継続する。そして、電解質膜が再びその性能の低下を起こして所定のオゾン水の濃度が得られなくなると、上述の通り、再度運転の停止と電解質膜に対する押圧力の開放による膜機能の回復操作を行う事になる。以後も同様であり、係る操作を繰り返し行くと、最終的には膜機能の回復が望めなくなる。そこで、それまでの停止回数（装置の運転停止による電解質膜の再生回数） N が所定の回数 N_e に至ると（S14、YES）、これを第 4 比較器で判別し、従来通り電解質膜の交換を行い（S17）、前記停止した回数 N をゼロ（ $N=0$ ）にリセットする事になる（S18）。

【0053】

次に、上記第三の方策について図 10 により説明する。図 10 も前記図 1 の押圧力を変化させる操作を行って運転を行う場合の例である。図中 (c) の区間は、前記図 8 の区間 (c) と同一であって、押圧力を変化させる操作を行っても膜機能が回復せず、時間 t_{66} において、オゾン水の濃度が下限値 X_e に達している。この第三の方策では、オゾン水の濃度が下限値 X_e に達すると、これを感知して押圧力を初期値 P_1 から、より高圧の P_7 に上昇させて、新たな押圧条件での運転に移行する（区間 f）。この押圧力の上昇により、両電極と電解質膜との接触面積が大きくなり、接触抵抗は小さくなると共に膜の機能面積が増大して膜能力が増大する事になる。この結果、次第にオゾン水の濃度も回復して所定の値 X_s に戻り、一方電流値も次第に元の値 A_0 に戻ってくる。以後は、図 1 の場合と同様に、時間 t_{71} の時点で押圧力 P を所定値 P_7 から低圧値 P_4 に低下させ、この低圧値に時間 T_1 保持させた後、時間 t_{72} で再度押圧力を所定の値 P_7 に

復帰させる操作を周期的に繰り返す事になる。

【 0 0 5 4 】

この押圧力 P 7 の条件での運転が継続され、区間 (g) に示している様に、膜機能の低下が押圧力を変化させる操作では十分に回復できず、オゾン水の濃度が下限値 X e に至ると (期間 t 75) 、これを検知して前記押圧力を P 7 から更に高い P 8 に再設定する。押圧力が P 7 から更に高い P 8 に再設定されると、それ以後は前記 (f) の区間で説明したと同様に、膜機能が回復して所定濃度のオゾン水の製造が継続される。以後も同様に、押圧力が所定の最高値に達するまで順次同様の操作が継続される。押圧力が設定された最高値に達した後のオゾン水の濃度の低下に対しては、前述の図 8 に示した様に、装置の運転を停止し、両電極を電解質膜から離反させて膜に蓄積したストレスを開放して膜の再生処理を施す。その後、押圧力 P 1 の条件で運転を再開するか、電解質膜の交換を行う事になる。

【 0 0 5 5 】

以上の説明では、図 1 の押圧力を変化させる操作のパターンを例にして説明したが、この押圧力を変化させる操作のパターンは、前述の図 3 ~ 5 , 7 に示した如きパターンであってもよい事は言うまでもない。

【 0 0 5 6 】

以上の通り、本発明は、電解質膜に対する電極の押圧力を変化させ且つその変化後の状態を所定時間保持させる事により電解質膜の再生を行うものであるが、その原理は明確ではない。しかし、次の仮説が考えられる。第一の仮説は、電解質膜内に時間の経過と共に蓄積して膜性能を劣化させたイオン及びイオンクラスター (イオンの集合体) を、押圧力の変化によって状態破壊を生じさせる事によって機能の回復が図られるとの考えである。即ち、この考えでは、電解質膜内で固定電荷とイオンが作るイオン対は電気的雙極子として働くが、正電荷に比べ負電荷の分布幅が大きくなり、イオンクラスター表面に有効な雙極子層が形成される。正電荷に比べ負電荷の分布幅が大きくなるのは、高分子鎖の配置エネルギーにより負の固定電荷間に非対象な力が作用するためである。イオンがクラスター間をホッピングにより移る際には、前記雙極子層が作るポテンシャル障壁を越さねばな

らない。このポテンシャル障壁はクラスタの大きさや数と共に大きくなり、一方、電解質膜内のイオンクラスタの数や大きさは時間の経過と共に大きくなる。このため、時間の経過と共に、イオンの透過障壁が大きくなるものとする。特に、オゾン水製造に使用する水道水や井戸水には多くの不純物が含有されているので、これを電気分解すると様々なポテンシャルのイオンが膜内を透過する事になる。透過し易いイオンや透過し難いイオンが同時に電解質膜に作用する結果、全体から見ると膜内にイオンクラスタが蓄積され、時間の経過と共に次第に透過可能領域が狭まるものと考えられる。この状態の膜に対し、押圧力の変化による物理的ショックを与える事によって、イオンクラスタの平衡状態が破壊される結果、膜機能が復活するものと考えられる。

【 0 0 5 7 】

一方、第二の仮説は、分極作用によるイオンの透過抵抗の増大した電解質膜に押圧力の変化を与える事によって分極状態の解消を図るとの考えである。即ち、この考えでは、水の電気分解を行うと陰極側に水素イオンが透過してくるが、水素イオンは難溶性であるためイオンが結合して水素分子を生成し、気体状態となる。水素イオンが透過してくる部位は極めて小さいため、生成した気体も極めて微細な気泡となる。この微細な気泡の水素が膜と電極との接触部に付着してあたかも水素膜を形成した如き状態が生成するものと考えられる。この現象は電池の分野で分極作用と称せられている現象に類似するものである。この水素の微細な気泡は水流等の物理的衝撃では剥離困難であるので、次第に抵抗が大きくなり、膜性能が低下する事になる。この状態を、押圧力を変化させる操作により、水素の微細な気泡が除去されて膜性能が回復するものと考えられる。

【 0 0 5 8 】

尚、この押圧力を変化させる操作は、減圧方向への押圧力の変化の方が好ましい事が確認されている。本発明者等による実験の結果では、押圧力を増加させる方向に変化させる場合に比べて押圧力を減少させる方向への変化の方が、変化後の保持時間が短時間で電解質膜の機能回復が認められているためである。

【 0 0 5 9 】

又、本発明者らは、図 1 の如き押圧力を変化させる操作を運転中に繰り返す事

により、従来は不可能とされていた 1 月間以上の長期連続運転の実現に成功している。この事実は、運転と停止が繰り返され、実質稼働率は約 5 0 % と言われていた電解式オゾン水製造装置の稼働率を、事実上 1 0 0 % に近い理想的な稼働率にまで高める事ができた事を意味し、オゾン水の原単位を半減させる画期的な方法と言える。

【 0 0 6 0 】

次に、本発明の第二の方式について説明する。前記第一の方式は、電解質膜に対する電極の押圧力を変化させる事により膜機能の再生を行う方式である。これに対して、第二の方式は、押圧力の変化に代えて電流値或いは電圧値を変化させる操作を行うものである。図 1 1 は、この第二の方式を示す運転タイムチャートである。オゾン水の濃度が所定の値 X_s に維持される様に制御して装置の運転を行うと、前述の通り電流値 A は次第に上昇する。そこで、電流値が装置の許容上限値 A_e に至る前の適当な時期（時間 t_{51} ）に、電流値 A を装置の許容最大値 A_e と低電流値 A_2 との間で大小にパルス状に変化させる操作を、時間 t_{52} までの所定時間（ T_5 ）行うものである。この場合、電圧 V は、電流の変化に応じて、電流の変化とは逆に低電圧値 V_2 と装置の許容最高電圧値 V_e との間でパルス状に変化する。一方、オゾン水の濃度は僅かな変化が生じるのみで、大きな変化は生じない。このパルス状の電流の変化は、所定時間（ T_5 ）内で複数回繰り返され、その最大値 A_e 及び最小値 A_2 は、夫々微小時間（ Δt ）保持される。

【 0 0 6 1 】

この方式においては、所定の押圧力 P_1 で押圧され続ける事により、前述の通り膜内に蓄積した各種イオン又はイオンクラスター或いは膜と電極の間に形成された水素の微細な気泡が、電気ショックにより崩壊して膜機能が回復するものと推定される。

【 0 0 6 2 】

尚、電流を変化させる操作には、図 1 1 に示した方式、即ち所定時間 T_5 内にパルス状に電流の変化を行う方式と、電流値を小電流値に変化させてその状態を一定時間保持させ、続いて大電流値に変化させて、その状態を一定時間保持させる方式、又は、この逆に、電流値を大電流値に変化させてその状態を一定時間保

持させ、続いて小電流値に変化させて、その状態を一定時間保持させる方式とがある。前記電流を変化させる操作については、これらのうち、いずれの方式を採用するかは任意である。又、波形の変化についても、前記押圧力を変化させる操作の例である図 1, 3 ~ 5, 7 に示した如きパターン等の波形があり、その選択は任意である。又、上記説明は、電流値を操作して変化させた場合の説明であるが、電圧側を操作してこれを変化させても結果は同様である事はいうまでもない。

【 0 0 6 3 】

又、この第二の方式においても、電解質膜に対する電極の押圧力を変化させる方式と併用する事も可能である。図 1 1 の方式において、電流を変化させる操作の期間 T 5 に押圧力を初期値 P 1 から低圧の P 4 に変化させると、前述の第一の方式の実施形態である図 1 の方式と同様のタイムチャートとなる。又、この第二の方式においても、電流又は電圧の高低変化による電解質膜の再生が限界に達すると、以下に示す種々の方式を採用できることはいうまでもない。装置を停止して電解質膜を交換する方式、前記図 8 において説明した方式、即ち、装置を停止して電解質膜に対する電極の押圧力を開放して膜の再生を図った後に運転を再開する方式、或いは図 1 0 において説明した方式、即ち、電解質膜の機能が低下する度に押圧力を段階的に上昇させて膜機能の活性化を図る方式の採用が可能である。

【 0 0 6 4 】

以上説明した通り、第一の方式において使用するオゾン水製造装置は、電解質膜に対して陽極電極又は陰極電極又はその両方が進退可能に構成される事を必須である。第一の方式において使用するオゾン水製造装置の例として図 2 1 の装置を例示しているが、本発明で使用する装置は、これに限定されるものではない。従って、電極が進退する機構を備えた他の任意のオゾン水製造装置を使用できる。以下、電極が進退する機構を備えたオゾン水製造装置の他の実施形態について説明する。

【 0 0 6 5 】

図 1 2 は、電極が進退する機構を備えたオゾン水製造装置の他の例を示す要部

断面図である。電解質膜 5 が、オゾンに対して耐蝕性を有する陽極側ケーシング 1 と陰極側ケーシング 2 との間に配置され、陽極側ケーシング 1 と陰極側ケーシング 2 が陽極室 6 と陰極室 7 とに画成される。該電解質膜 5 の陽極室 6 側の面には、オゾンを生成させる触媒機能を有する貴金属 1 6 を備えた陽極電極 3 が、押圧されて接触している。また、他方の陰極室 7 側の面には、貴金属 2 0 の接触面を有する陰極電極 4 が押圧されて接触している。該陽極室 6 と陰極室 7 の夫々には、原料水の流入口 8, 9 と流出口 1 0, 1 1 が形成され、両電極 3, 4 間には直流電源 2 4 と通電部材 3 5, 3 6 とによって、直流電圧が印加される。又、陽極電極 3 の電極プレート 1 8 の背面と陽極側ケーシング 1 の間には伸縮自在なゴム膜 3 1 が配置され、陽極室 6 が気密に構成されている。一方、陰極電極 4 の背面と陰極側ケーシング 2 の間にも、伸縮自在なゴム膜 3 2 が配置され、陰極室 7 も気密に構成されている。これら陽極室 6 及び陰極室 7 には、貫通孔 3 3, 3 4 に接続された配管 3 7, 3 8 によって圧力供給源 4 1 からの空圧或いは水圧が供給可能になっている。

【 0 0 6 6 】

圧力供給源 4 1 からの空圧或いは水圧が、切替弁 3 9 及び配管 3 7 を介して陽極室 6 に供給され、陰極室 7 には配管 3 8 を経て空圧或いは水圧が供給されると、陽極電極 3 及び陰極電極 4 は夫々空圧或いは水圧の圧力で前記電解質膜 5 に向かって前進し、該電解質膜 5 を両面から押圧する。この電解質膜 5 に対する両電極 3, 4 の押圧力を下げる場合には、前記切替弁 3 9 を操作してベント管 4 0 と配管 3 7, 3 8 を連通させ、陽極室 6 内及び陰極室 7 内の空圧或いは水圧を前記ベント管 4 0 から放出させる事により、両室 6, 7 内の圧力を低下させて前記押圧力を低下させる。尚、図 2 1 の装置と同一部品は同一符号を付して詳細説明を省略する。

【 0 0 6 7 】

次に、図 1 3 は、本発明で使用する電極が進退する機構を備えたオゾン水製造装置の他の例を示す要部断面図である。図 1 2 に示す装置は空気圧縮機を用いた例である。これに対して、図 1 3 に示すオゾン水製造装置は原料水を利用した水圧機を用いた場合の例である。図 1 3 に示すオゾン水製造装置は、図 1 2 に示す

圧力供給源 4 1 に代えて水圧機 5 1 を用いている以外は基本的には図 1 2 に示す装置と同一であるので、同一構成は同一符号を付して重複説明は省略する。

【 0 0 6 8 】

図 1 3 に示す水圧機 5 1 において、大径ピストン 5 2 のシリンダ室 5 3 の正圧側には、原料水配管から分岐された配管 5 5 が接続され、該配管には電磁弁 5 4 が配置されている。一方、背圧側には、同様に電磁弁 5 6 を配した配管 5 6 が原料水配管から分岐されている。又、前記電磁弁 5 4、5 6 と水圧機 5 1 との間に、電磁弁 5 8、5 9 を介して排水路 6 0 に通じる排水管 6 1 が設けられている。更に、小径ピストン 6 2 のシリンダ室 6 3 の正圧側には、陽極室 6 及び陰極室 7 の貫通孔 3 3、3 4 とを連通する配管 6 5 a、6 5 b が、逆止弁 6 4 を介して接続されると共に、該逆止弁 6 4 のバイパス回路 6 7 には電磁弁 6 6 が配置されている。

【 0 0 6 9 】

次に、この装置の運転について説明する。まず、電磁弁 5 4、5 9 を開き、電磁弁 5 6、5 8、6 6 を閉じた状態で原料水の供給を行うと、電磁弁 5 4 及び配管 5 5 を経て、前記水圧機 5 1 の大径ピストン 5 2 の正圧側に原料水が供給される。そして、大径シリンダ室 5 3 の背圧側の水を電磁弁 5 9 及び配管 6 1 を経て排水しつつ、大径ピストン 5 2 が前進し、小径シリンダ室 6 3 内の圧力媒体（好ましくは水）を増圧して逆止弁 6 4 を経て配管 6 5 a、6 5 b から前記陽極室 6 及び陰極室 7 内に供給される。両電極は、背圧によって前進し、電解質膜 5 を両面から押圧する。この押圧力は電磁弁 5 4 の開度調整により行われる。この状態で、原料水は原料水の流入口 8、6 よりシリンダ室 5 3 に入り、5 3 内で構成された流水路を経て流出口 1 0、1 1 から装置外に排出されている。そこで、直流電源 2 4 から両電極 3、4 に通電すると、水の電解によって陽極側にオゾン水が生成し、流出口 1 0 からオゾン水が流出する。所定時間が経過すると、電磁弁 5 4 を閉じ、電磁弁 5 8 を開くと、原料水による大径シリンダ室 5 3 への水圧が開放される。該大径室シリンダ室 5 3 は配管 5 5、電磁弁 5 8 を介して排水路 6 0 に開放される結果、小径シリンダ室 6 3 の圧力も開放されて、陽極室 6 及び陰極室 7 に作用する圧力も低下して、陽極電極 3 及び陰極電極 4 による電解質膜 5 への押圧力も

低下する。この状態で一定時間経過後、前記電磁弁 5 4 を開き、電磁弁 5 8 を閉じると、前述の通り、再度電解質膜 5 は両電極 3, 4 により押圧される。この電磁弁の操作を所要回繰り返す事によって、前述の押圧力を変化させる操作が行われる。

【0070】

尚、本発明においては、前記両電極の進退機構は如何なる形式、構造のものでも良く、上記実施形態のものに限定されるものではない事はいうまでもない。又、電極の形状、構造も、図示のものに限定されるものではない。例えば、図 1 4 に示した如く、陽極電極 3 の幅を陰極電極 4 の幅よりも小さくすると共に、それに合わせて陽極室 6 の幅を陰極室 7 の幅よりも狭く形成することによって、陽極電極 3 側の電流密度を陰極電極 4 よりも高め、オゾン水の生成効率を高める事も可能である。また、図 2 4 に示すように、陽極電極 3 のみ進退可能にした構造や、図 2 5 に示すように、陰極電極 4 のみ進退可能にした構造でもよい。尚、図 1 4、図 2 4、図 2 5 において、上述の装置と同一構成については同一符号を付して詳細説明は省略する。

【0071】

以上説明した如く、本発明で使用する装置の構造は、電極が電解質膜に対して進退自在に構成され、これにより電極の電解質膜に対する押圧力を調整自在となっておれば、如何なる形状構造であってもよい。従って、本発明は上記実施形態に示した装置を用いるものに限られるものではない。

【0072】

又、本発明による電解質膜の再生方法は、燃料電池の電解質膜の再生方法として適用できる事は明らかである。上記本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の構成は、燃料電池の構成と基本的に同一であるからである。

【0073】

【実施例】

以下に本発明の実施例について説明する。図 1 2 に示した如く空圧或いは水圧によって陽極電極と陰極電極とを電解質膜に対して押圧可能な構成とした電解式オゾン水製造装置を用いてオゾン水の連続製造試験を行った。尚、試験に用いた

電解質膜は、パーフロロカーボン陽イオン交換膜であり、陽極電極と陰極電極は、共に 150 cm^2 の平板電極である。電解質膜との接触面にはオゾンを生成させる触媒機能を有する白金金網が装着され、その背面にはチタン製のラス網が配置されている。原料水は該ラス網部を流通する。装置の運転条件は、図 1 に示した方式により次の運転条件で運転した。

〔運転条件〕

- ①設定されたオゾン水の濃度： 10 ppm (mg/l)
- ②電解質膜への押圧力の初期値： $P_1 = 4\text{ kgf/cm}^2$
- ③電解質膜への押圧力の低圧値： $P_4 = 0\text{ kgf/cm}^2$
- ④押圧力を変化させる操作の周期： $T_c = 15\text{ 分}$
- ⑤低圧の押圧力を保持する時間： $T_1 = 2\text{ 秒}$
- ⑥オゾン水の流量：約 8 l/分

この運転過程において、電流値 A 、オゾン水の濃度 X 、電圧値 V 及びオゾン水の流量 Q を測定し、その結果を図 15 に示す。

【0074】

同図から明らかな様に、15分周期で押圧力を 4 kgf/cm^2 から 0 に変化させ、その状態を 2 秒間保持しても、オゾン水の濃度には殆ど変化がなく、通常のバラツキの範囲に吸収されている事がわかる。しかも、運転初期の装置の立ち上げの時点以外は、電流 A 、電圧 V 、オゾン水の濃度 X 、オゾン水の流量 Q のどれをとっても殆ど全ての値が略一定の値を示しており、安定した運転が行われている事が分かる。因みに、同図において、電流、電圧、流量、オゾン水の濃度の各値にバラツキが認められる。その理由は、事務所内における水道水の使用状況の変化の影響を受けて原料供給量（オゾン水流量 Q ）が変化したため、この変動に応じてオゾン水の濃度を一定に保つように、電流、電圧等が変化するからである。尚、事務所内における水道水の使用状況が変化するのは、原料水を水道の蛇口から取る様にしており、しかも本試験装置を配置した場所が事務所棟の一角であるためである。従って、流量が一定になる様な制御を行えば、このバラツキは解消できる事はいうまでもない。又、この試験運転では、前述の図 8 に示した如き膜劣化による運転休止を行う事なく、昼夜連続して 1 月間の連続運転を行ったが、そ

の安定性には全く変化が認められなかった。1月経過後運転を停止したが、更に引き続き連続運転が可能な事は、この試験結果からも明らかである。

【0075】

【比較例】

上記実施例に用いた同一装置にて、押圧力を変化させる操作を施す以外は上記実施例と同一条件で図22に示した方式により従来法で運転を行った。その結果を図16に示す。同図から明らかな様に、運転開始後約3時間経過して時点から電流値の上昇が現れ、約5時間経過した時点で電流値Aは装置の上限値180A近傍に達している。この時点では、未だオゾン水の濃度は所定の10ppmを維持しているので、更なる運転の継続は可能であった。しかし、間もなく上限値に達すると判断されたので、一旦装置の運転を停止し、陽極電極及び陰極電極を電解質膜から離反させて1時間10分程度、その状態で放置し、電解質膜の機能回復（再生）を行った。その後、再度所期の運転条件で運転を再開したところ、同様に約5時間経過して時点で電流値が装置の上限値近傍に達している。因みに同図において、12時20分頃から13時10分頃にかけて電流、電圧、流量の全てが急激な低下を示している（オゾン水濃度は略一定）。これは前述の通り、原料水を事務所建屋に付随した水道の蛇口から取っている関係上、昼休みの水道水の使用増加に伴い、本装置への給水量が低下したため、オゾン水の濃度を一定に保つように電流、電圧が下がるからである。従って、流量を一定化させる制御を行えば、係る低下現象が解消する事は前述の通りである。

【0076】

上記本発明の実施例と従来法による比較例との対比から明らかな様に、本発明では1月以上の連続運転が可能であるのに対し、従来法（本発明者等による改善前の方法）では、6時間に1時間の割合で運転休止期間が必要であるため、真の意味での長期連続運転が可能になった事が理解されよう。因みに、電解質膜の寿命は原料水の水質に依存する面もあり、図16に示した例からも明らかな様に、5時間程度で膜劣化が生じるオゾン水製造にとっては比較的性状の悪い水（ミネラル分を比較的多く含む神戸のおいしい水）であるにも拘らず、本発明の方法によると、1月以上の連続運転が可能になっている事実は、何にも増して特筆に値

すると言わざるを得ない。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

以上説明した如く、本発明の第一の方式に係るオゾン水製造方法によれば、電解質膜を電極によって押圧した状態で水の電解を行ってオゾン水を製造しつつ、その製造を停止する事なく、該電解質膜に対する電極の押圧力を変化させる操作を適宜実施する事により、劣化過程に或る電解質膜の再生を行うものである。又、第二の方式によると、オゾン水を製造しつつ電流値又は電圧値を急速に高低に変化させる事によって劣化過程に或る電解質膜の再生を行うものである。このため、いずれの方式においても、従来不可能とされ、当業者にとって念願とも言える電解式オゾン水製造装置の長期連続運転が可能となる。

【 0 0 7 8 】

特に、実施例からも明らかな様に、1月以上（何時まで連続運転可能かは未試験）の安定した連続運転が可能となり、当業者の念願ともいえる無休止連続運転を可能にした事は、筆舌に尽くし難い効果と言っても過言ではない。

【 0 0 7 9 】

更に、上記電解質膜に対する押圧力を変化させる操作或いは電流又は電圧を強制的に変化させる操作によっても電解質膜の再生が限界に達すると、一旦装置を止めて電極を電解質膜から離反させる事により電解質膜の再生を行った後に再度運転を再開させる様にすれば、電解質膜の寿命を飛躍的に延ばす事が可能となり、どれだけ延びるかの想像すら付かない。

【 0 0 8 0 】

又、上記電解質膜に対する押圧力を変化させる操作或いは電流又は電圧を強制的に変化させる操作によって電解質膜の再生が限界に達した後は、予め設定されている高い押圧力に変化させてオゾン水の製造を継続する方法を採用すれば、オゾン水製造の連続運転時間を、従来法とは比較にならない程、飛躍的に延ばす事が可能となる。

【 0 0 8 1 】

この結果、オゾン水の単価も大幅に低減させる事が可能となる。電解オゾン水

製造装置の稼働率が、従来の50%程度から100%に近い驚異的な稼働率が可能となるためである。更に、高価な電解質膜の寿命も飛躍的に向上させる事が可能となるので、この面からも装置の運転コストの低減が可能となり、オゾン水生産コストを著しく低減させる事が可能となる。

【0082】

又、ユーザーにとっても扱い易い設備となり、オゾン水製造装置の一層の普及が可能となる。装置の長期連続運転が可能となる結果、電解質膜の交換等の装置メンテナンス費用も低減し、オゾン生産コストの低減のみならず、メンテナンスの煩雑さから解放されるためである。

【0083】

以上の如く、オゾン水の製造原価が安くなり、且つオゾン水製造装置が、設備に素人のユーザーであっても扱い易くなる結果、オゾン水による殺菌や洗浄その他のオゾン水の用途が飛躍的に高まり、国民の環境衛生面からも大きな向上効果が期待され、その社会的波及効果は図り知れないものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第一の方式のオゾン水製造方法における実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図2】

図1の運転制御方法を示すフローチャートである。

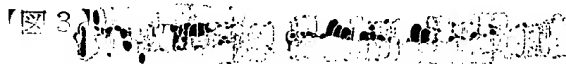


図1の押圧力の変化の変形例を示す運転タイムチャートである。

【図4】

図1の方法の変形例を示す運転タイムチャートである。

【図5】

本発明の第一の方式の他の実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図6】

図5の運転制御方法を示すフローチャートである。

【図7】

本発明の第一の方式の更に他の実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図 8】

本発明の第一の方式の更に他の実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図 9】

図 8 の運転制御方法を示すフローチャートである。

【図 1 0】

本発明の第一の方式の更に他の実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図 1 1】

本発明の第二の方式の実施形態を示す運転タイムチャートである。

【図 1 2】

本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の実施形態を示す要部断面図である。

【図 1 3】

本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の他の実施形態を示す要部断面図である。

【図 1 4】

本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の更に他の実施形態を示す要部断面図である。

【図 1 5】

本発明の第一の方式における実施例を示す運転タイムチャートである。

【図 1 6】

従来法による比較例の運転タイムチャートである。

【図 1 7】

従来の電解式オゾン水製造装置の例を示す要部断面図である。

【図 1 8】

図 1 7 の装置の運転例を示す運転タイムチャートである。

【図 1 9】

従来の電解式オゾン水製造装置及び本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の他の例を示す要部断面図である。

【図 2 0】

図 1 9 の装置における従来の固体高分子電解質膜の再生状態を示す要部断面図である。

【図 2 1】

本実施形態に係る電解式オゾン水製造装置の概要を説明する図である。

【図 2 2】

図 1 9 の装置における従来の運転方法を示す運転タイムチャートである。

【図 2 3】

図 1 9 の装置における従来の他の運転方法を示す運転タイムチャートである。

【図 2 4】

本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の実施形態を示す要部断面図である。

【図 2 5】

本発明で使用する電解式オゾン水製造装置の実施形態を示す要部断面図である。

【符号の説明】

- 1 陽極側ケーシング
- 2 陰極側ケーシング
- 3 陽極電極
- 4 陰極電極
- 5 固形電解質膜
- 6 陽極室
- 7 陰極室

1 4 進退駆動部

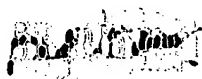
1 5 進退駆動部

4 1 圧力供給源

5 1 水圧機

8 2 設定部

8 6 a 第 1 指令部



8 6 b 第 2 指令部

8 6 c 第 3 指令部

8 7 タイマー

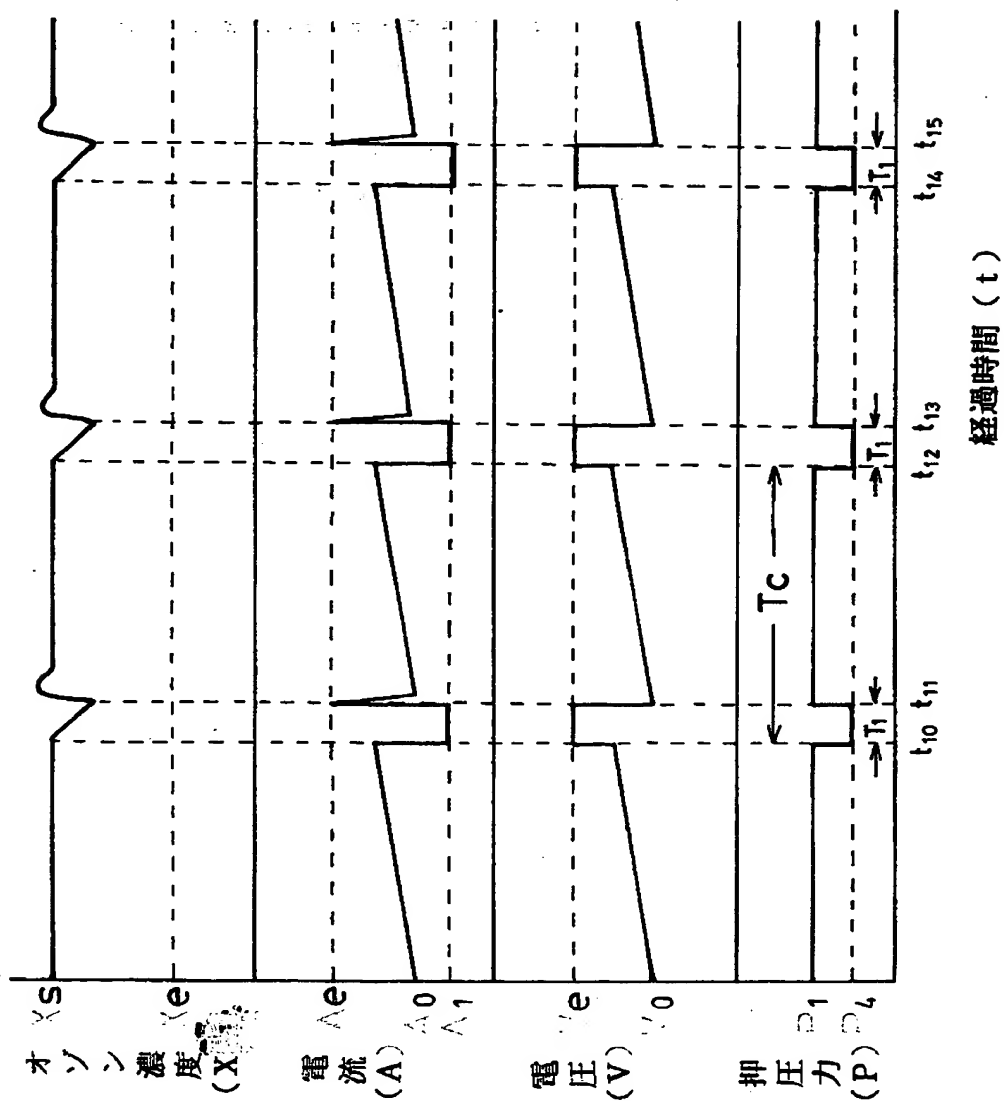
8 8 a 第 1 比較器

~~8 8 b~~ 第 2 比較器

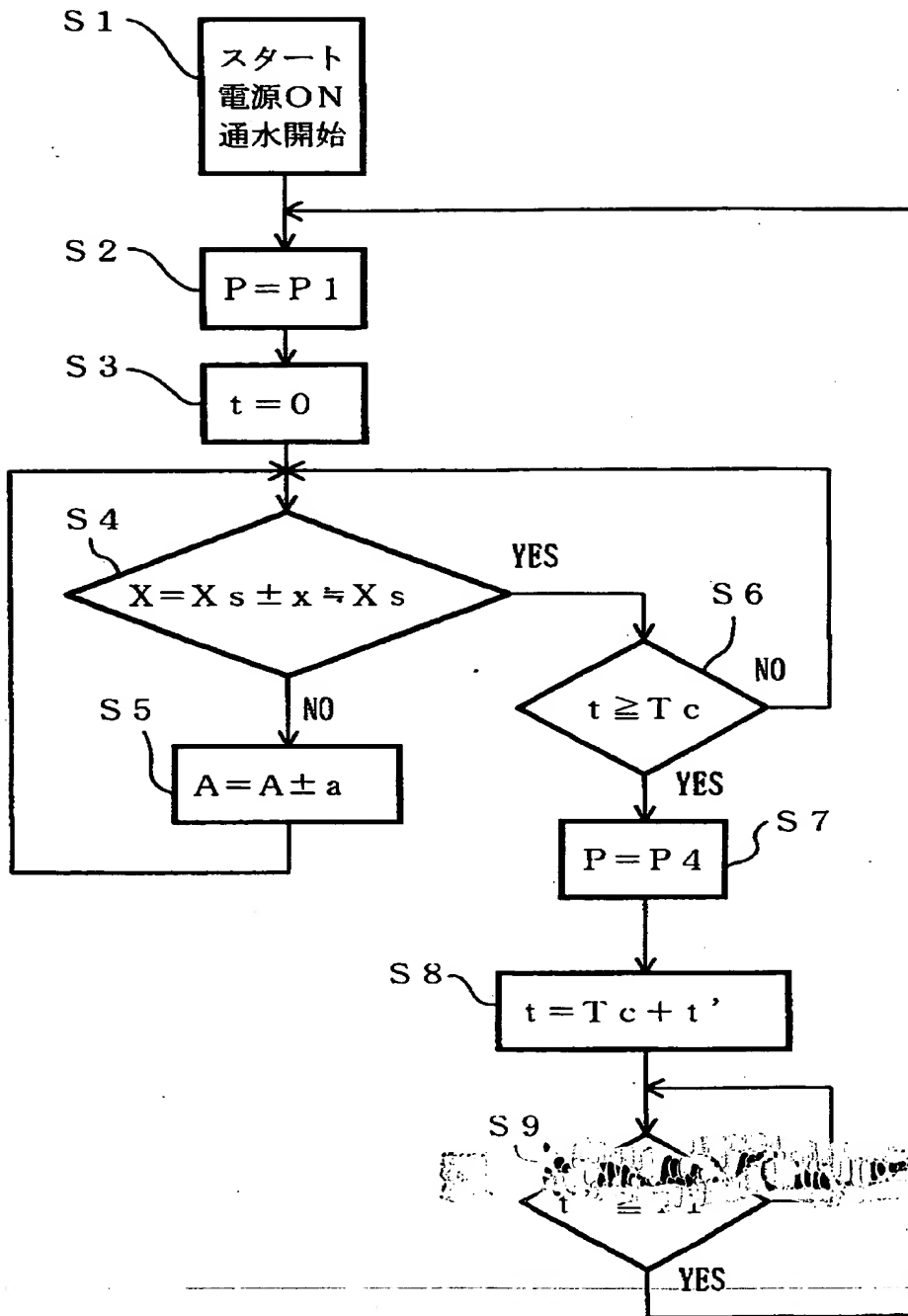
1

【書類名】 図面

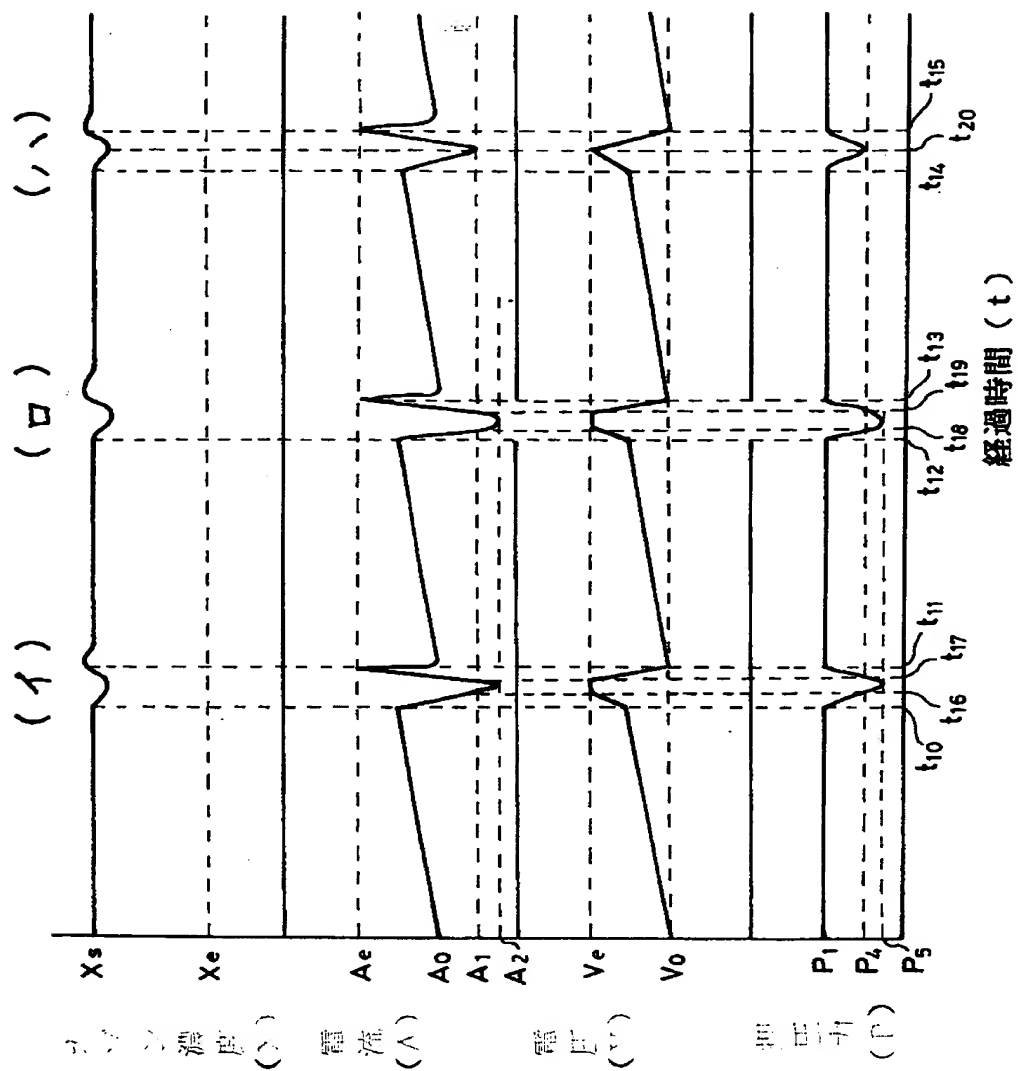
【図1】



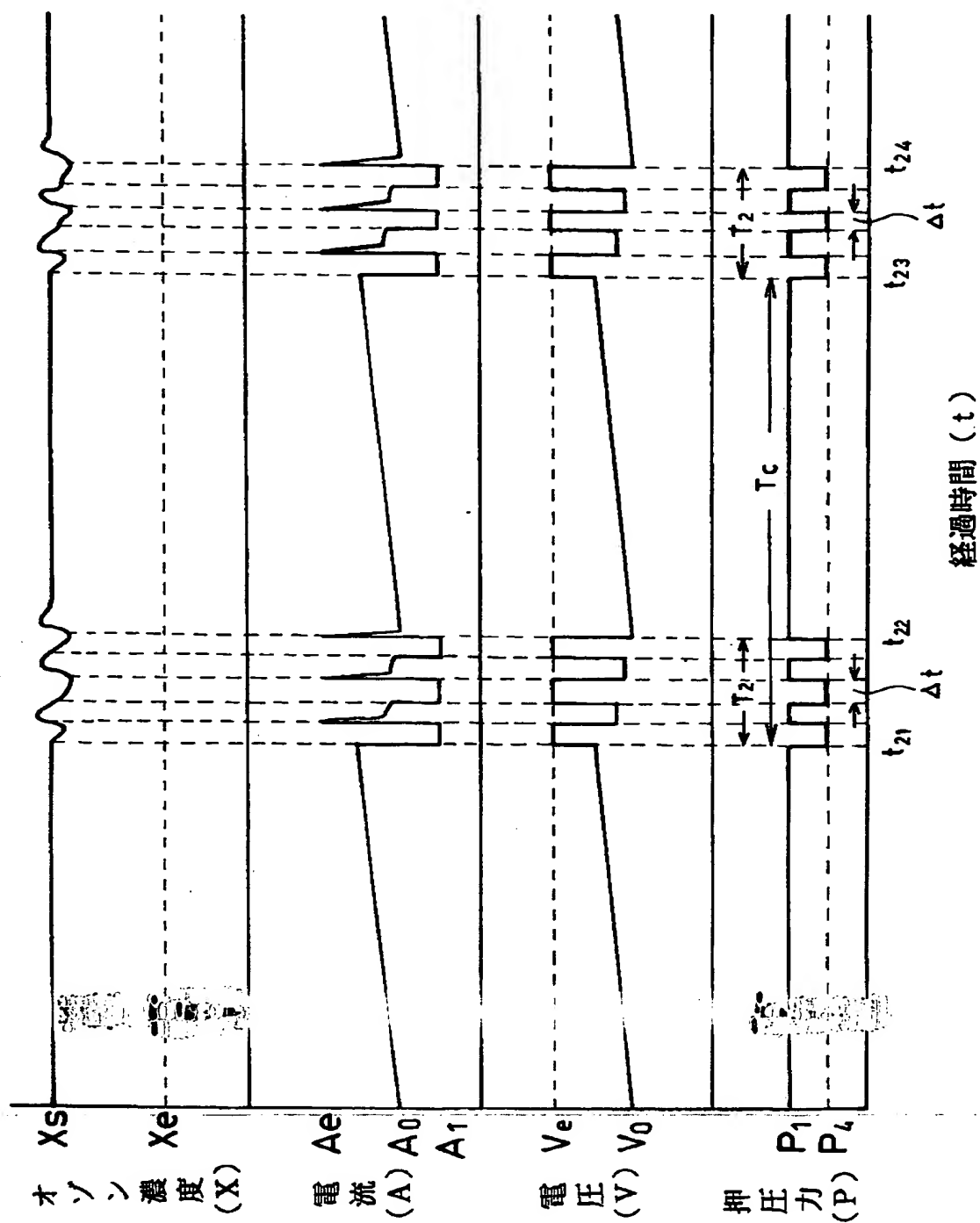
【図2】



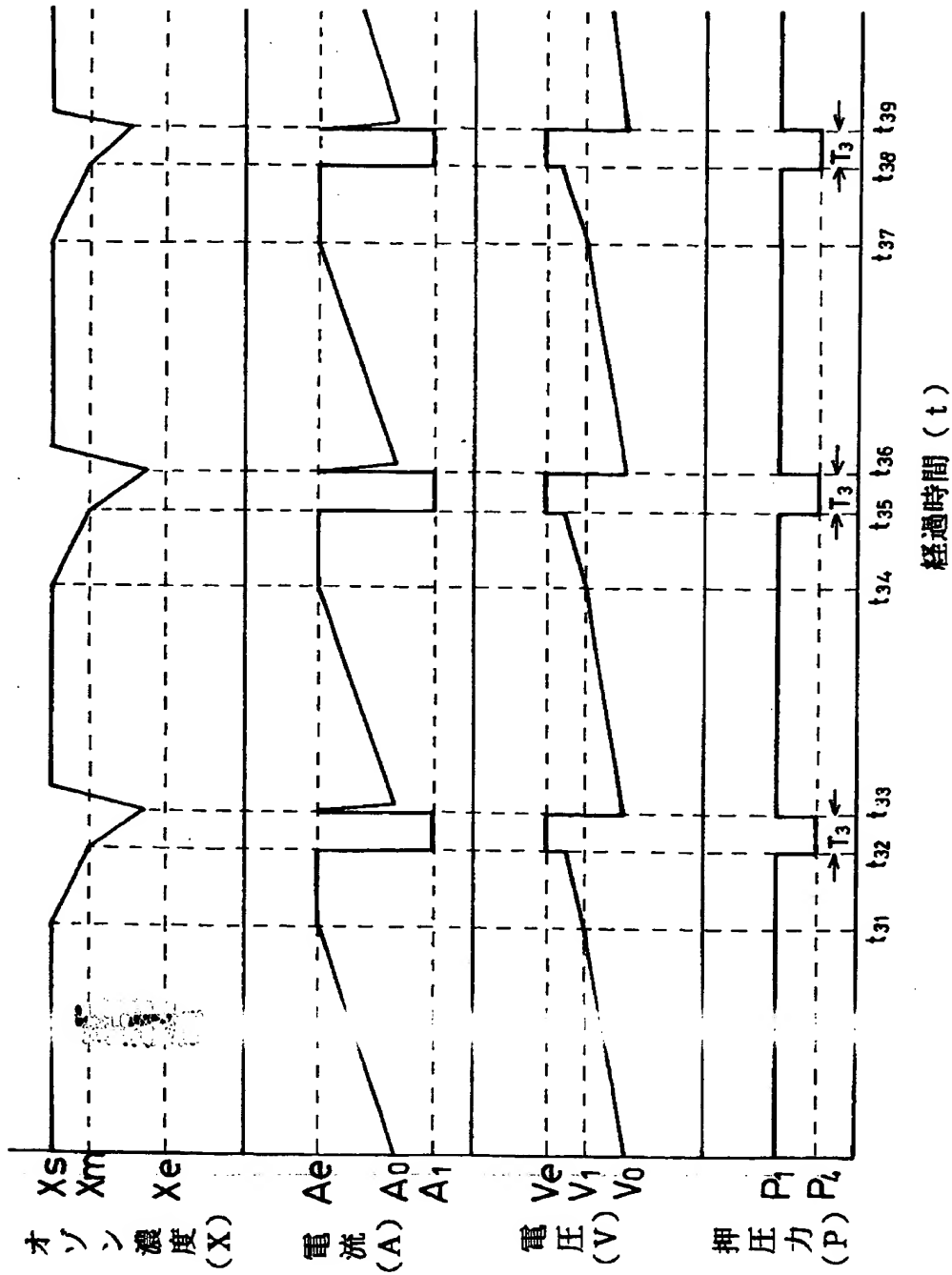
【図 3】



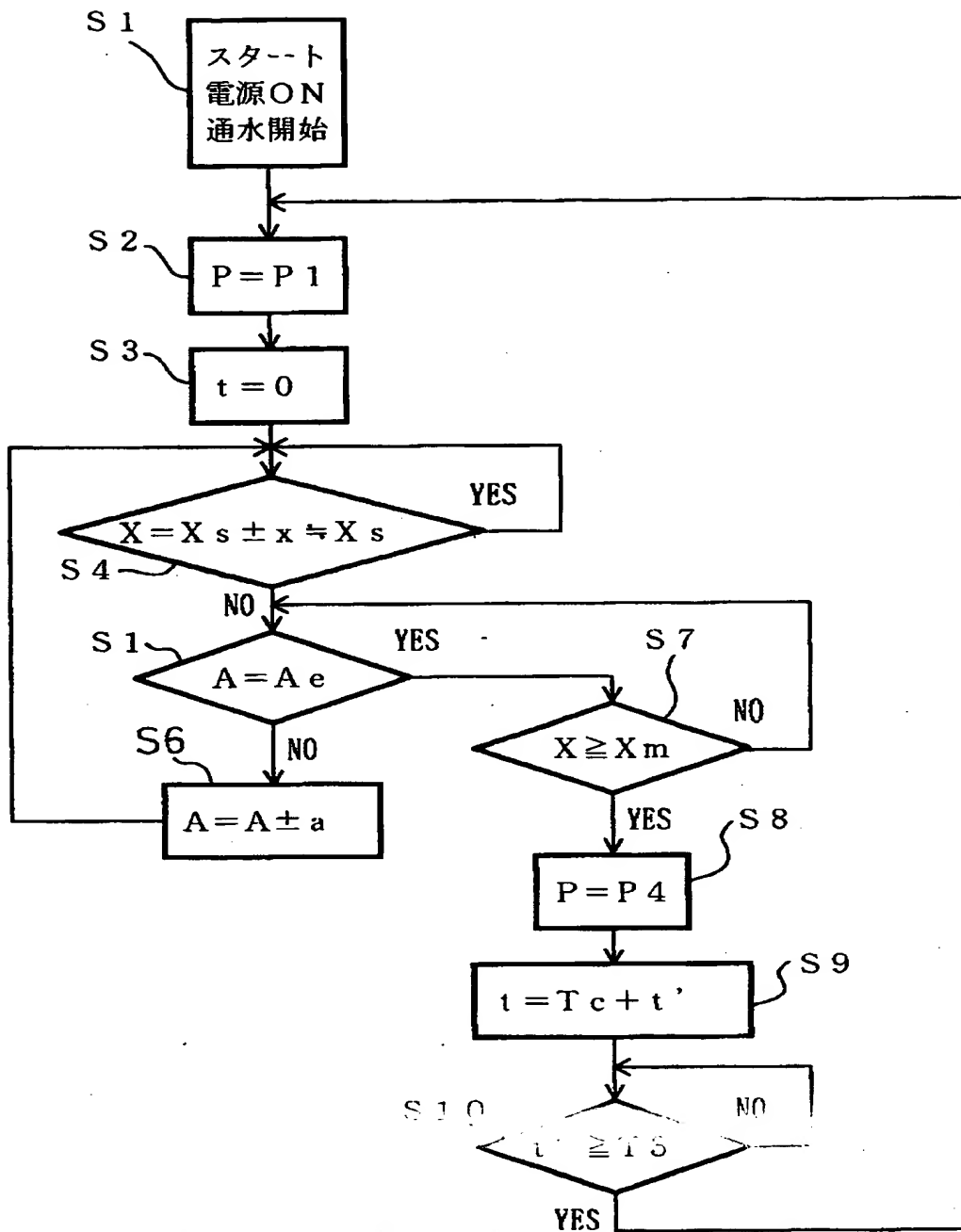
【図4】



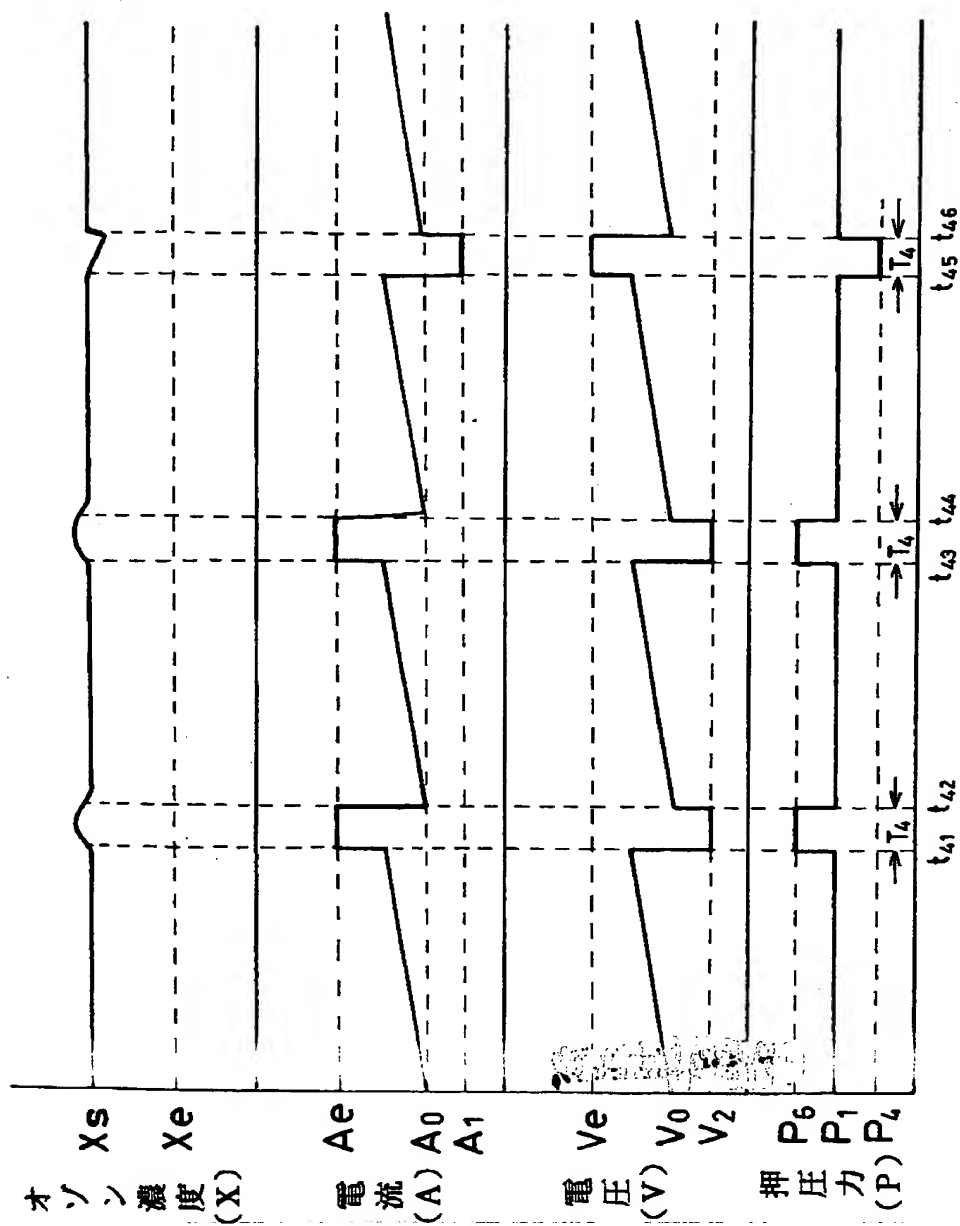
【図5】



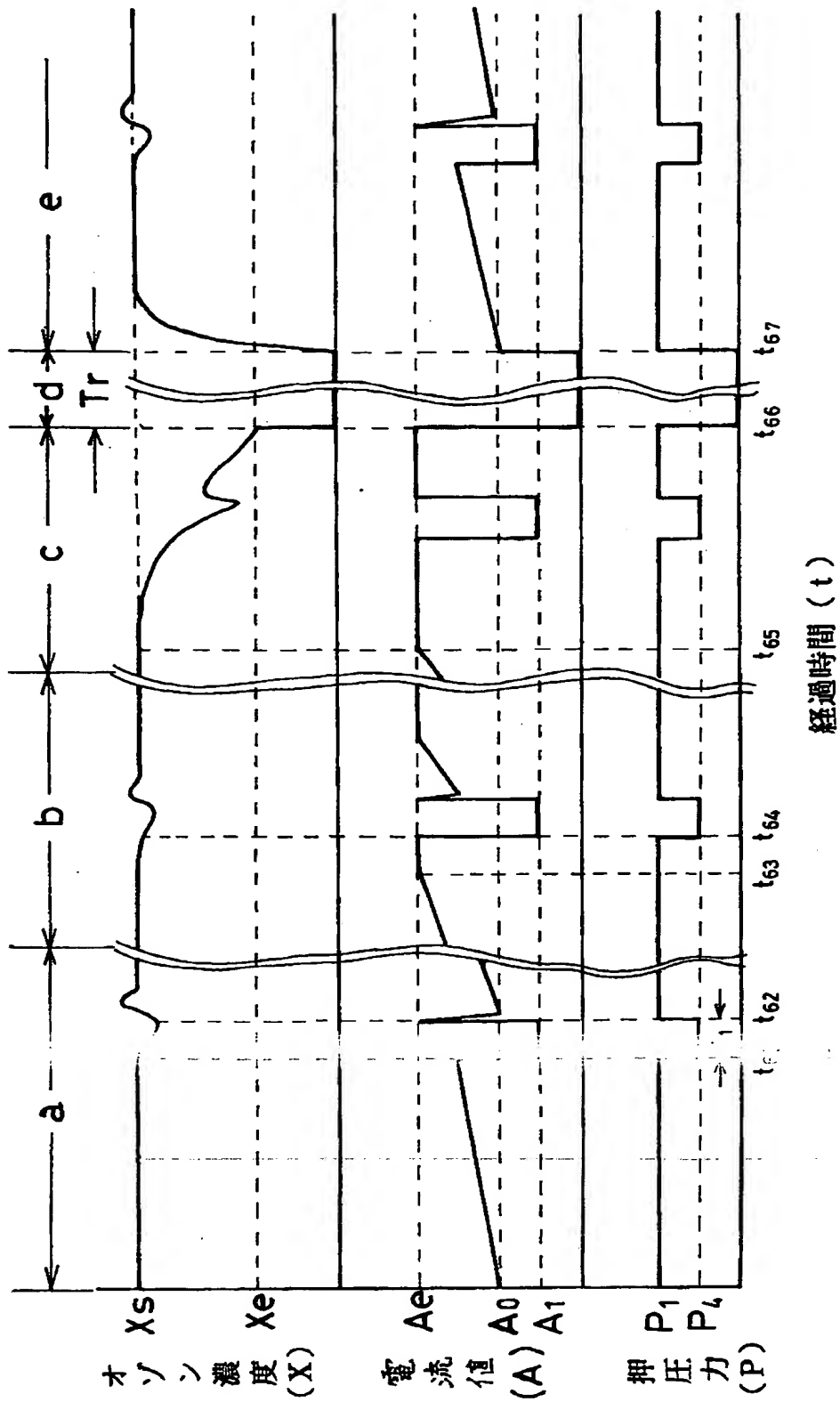
【図6】



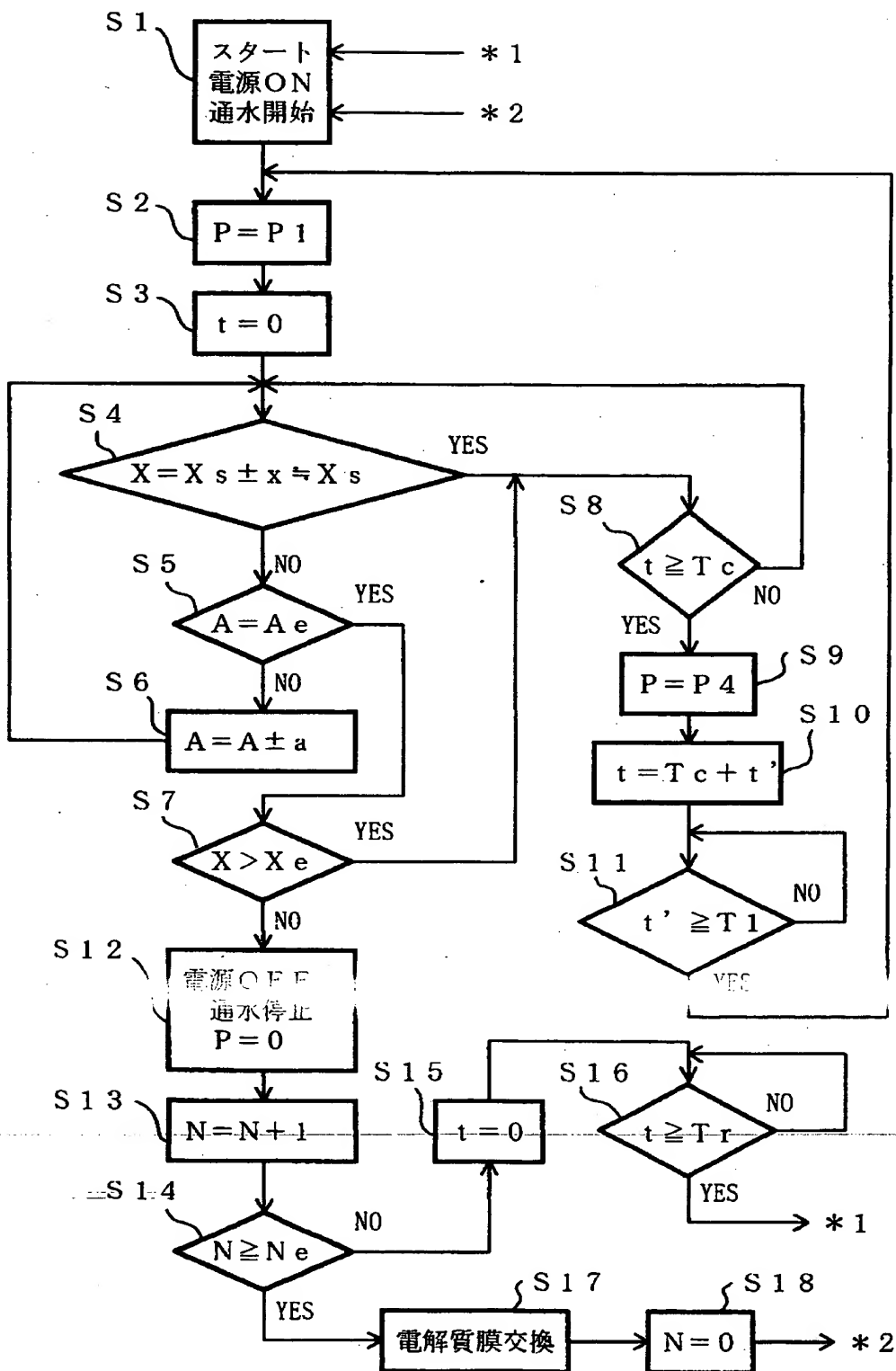
【図7】



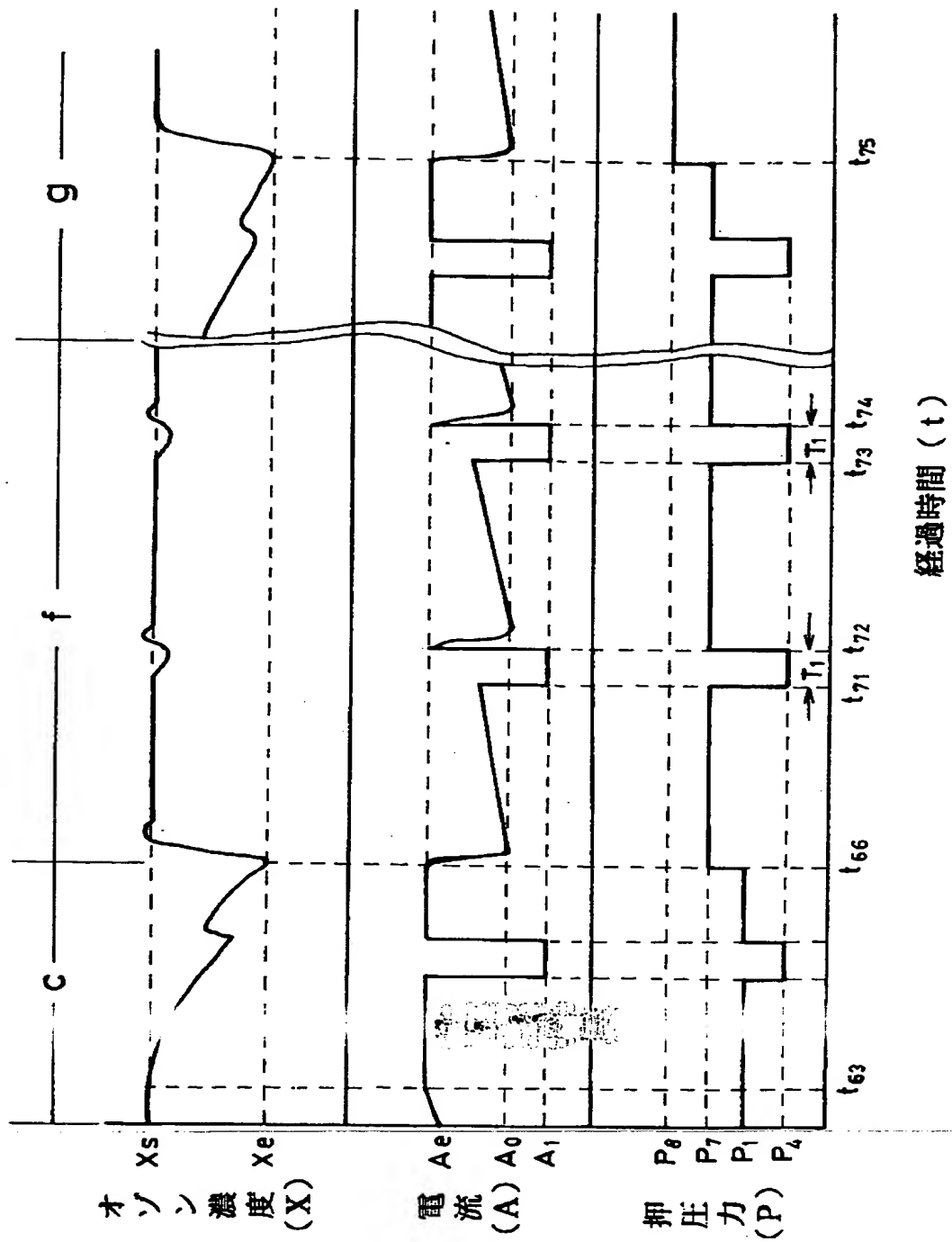
【図8】



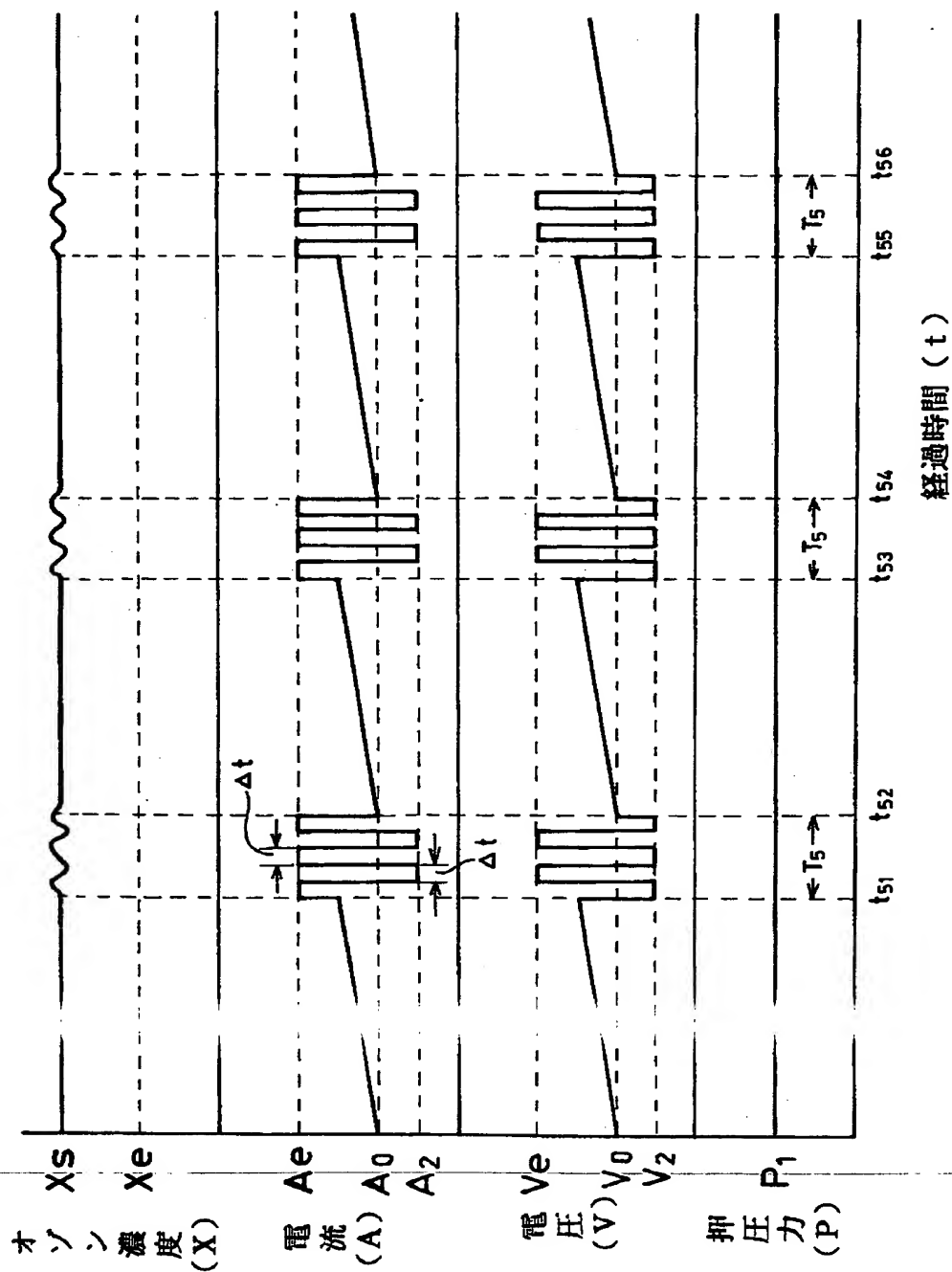
【図9】



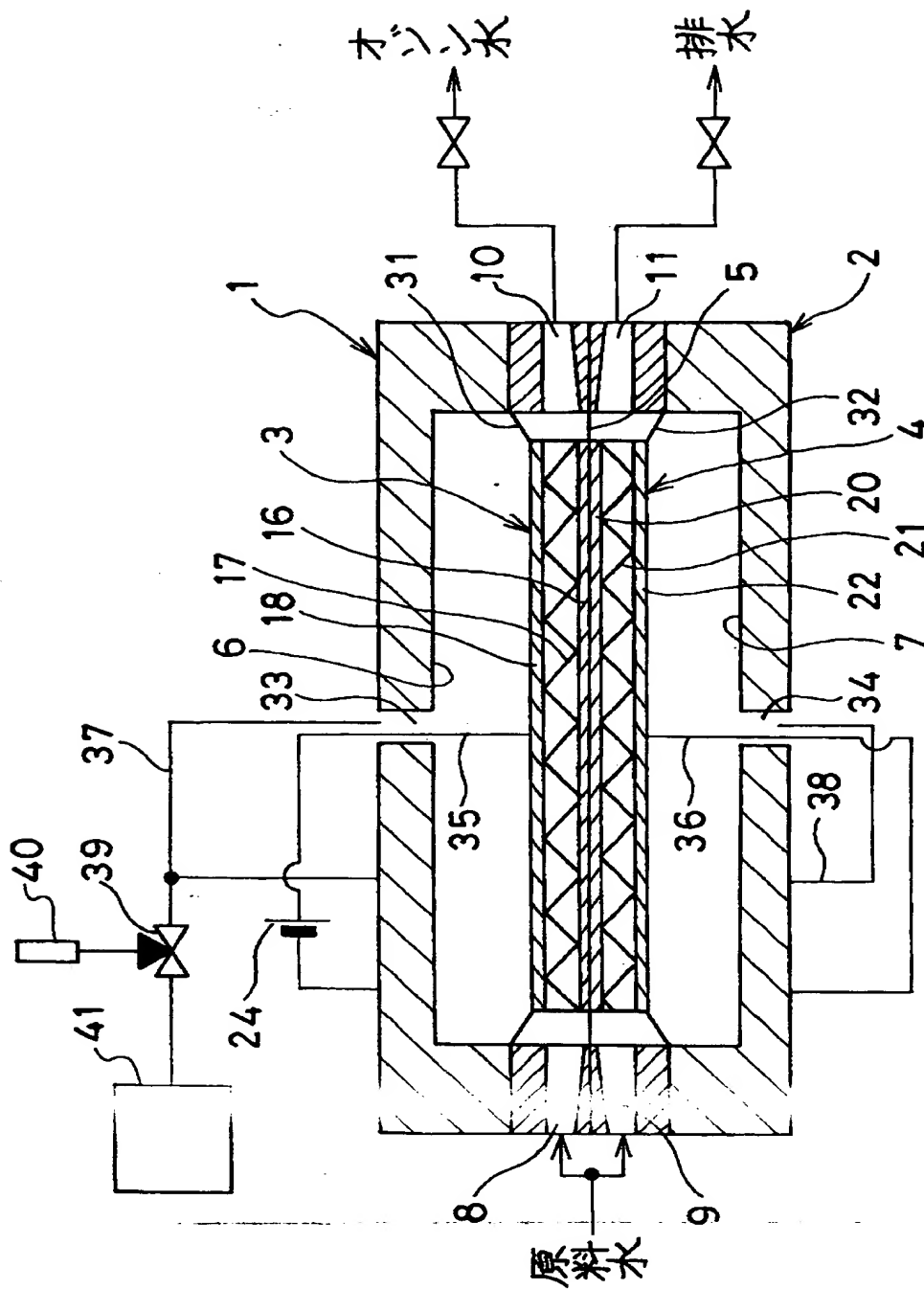
【図10】



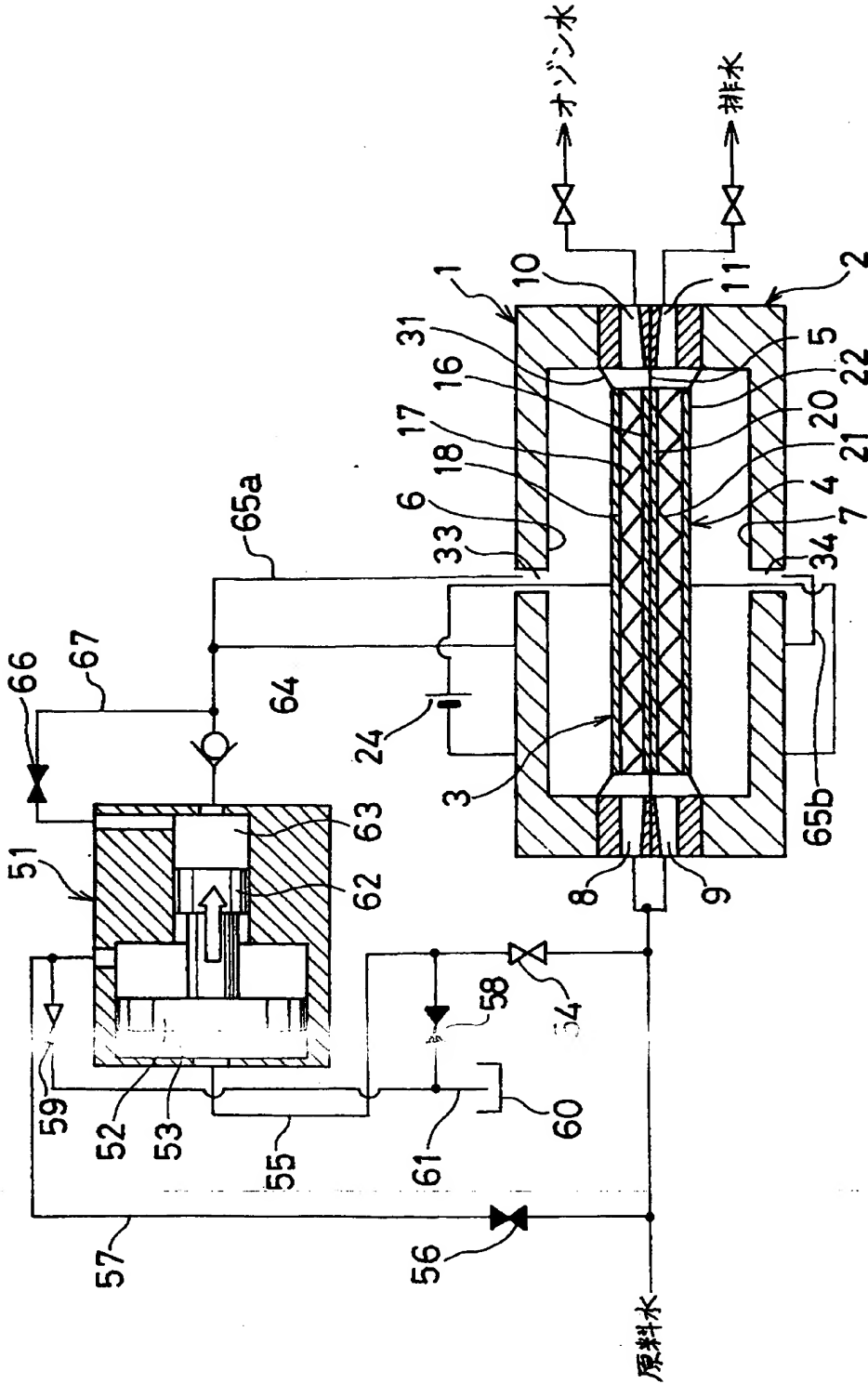
【図 11】



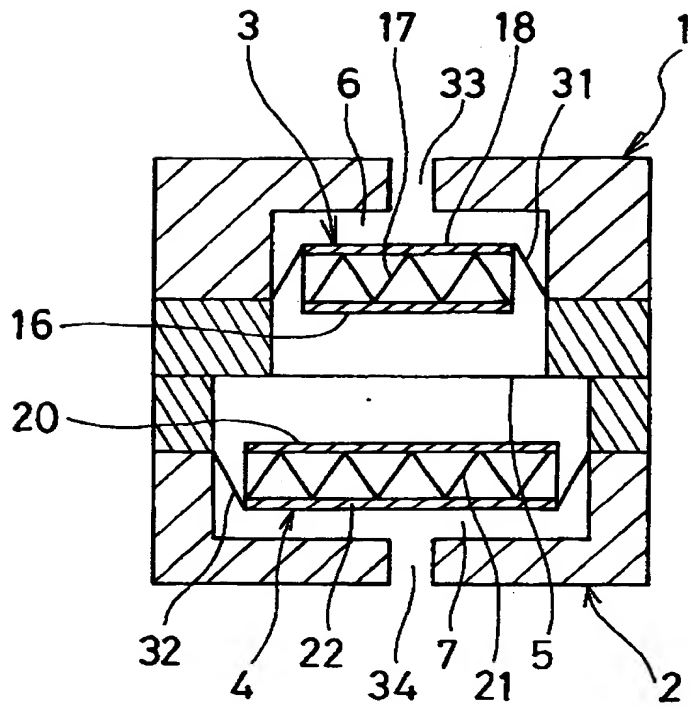
【図12】



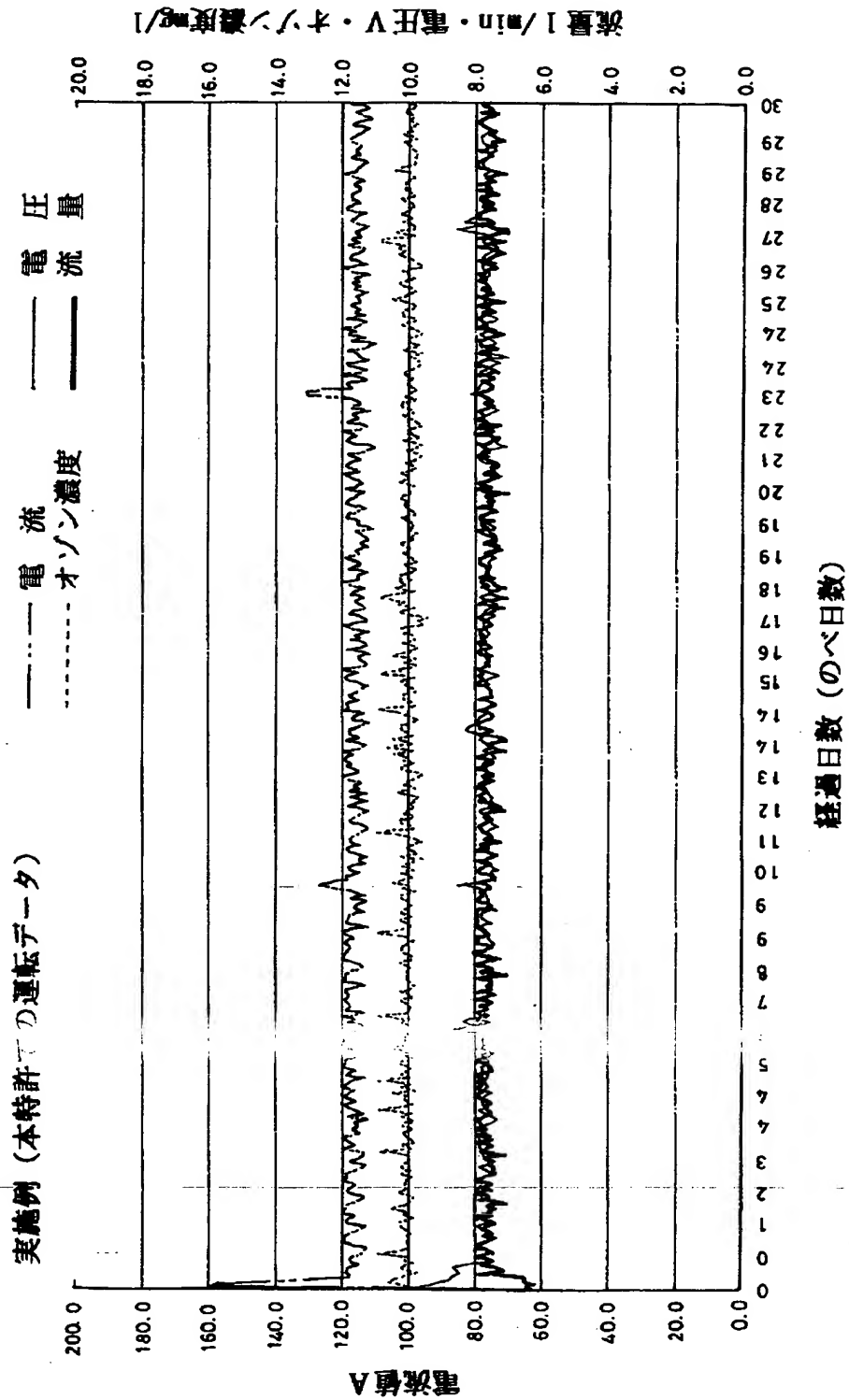
【图 1 3】



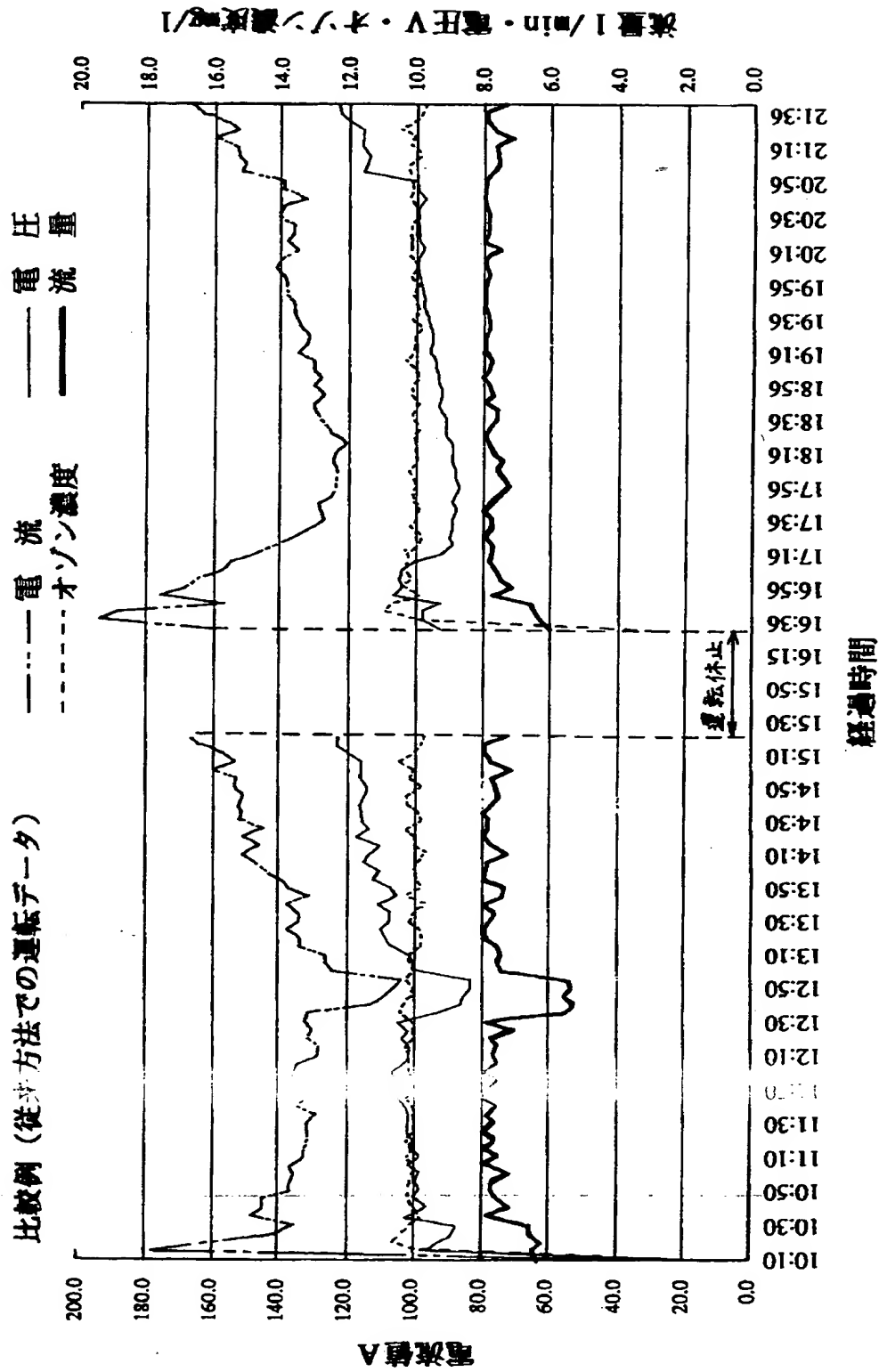
【図 1 4】



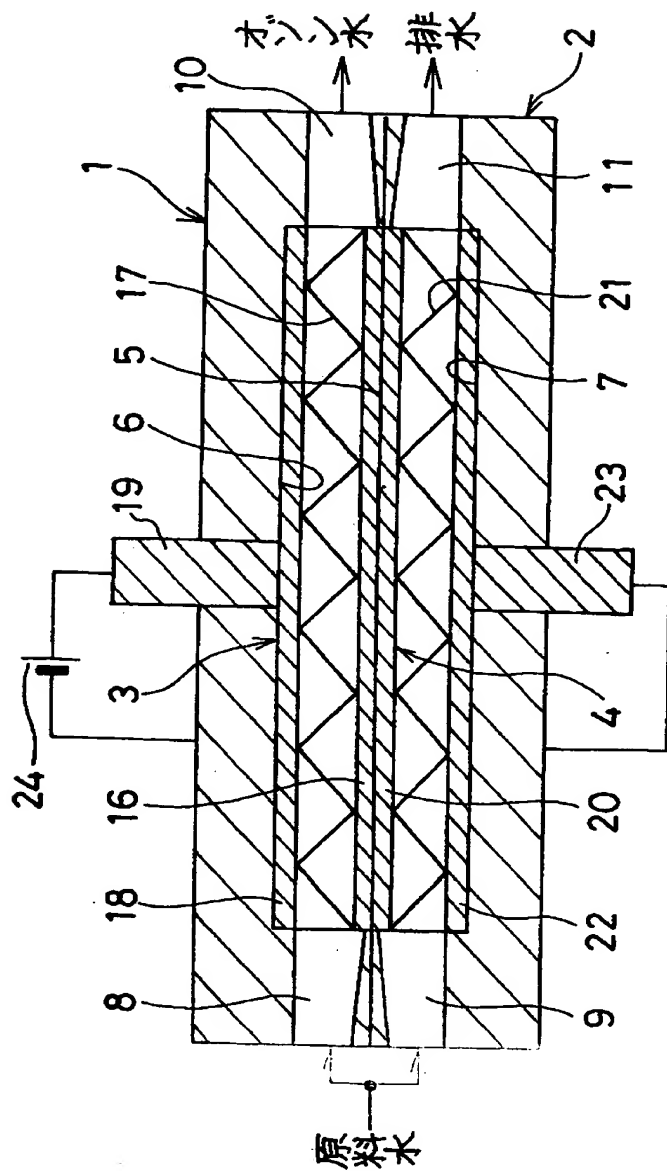
【図 15】



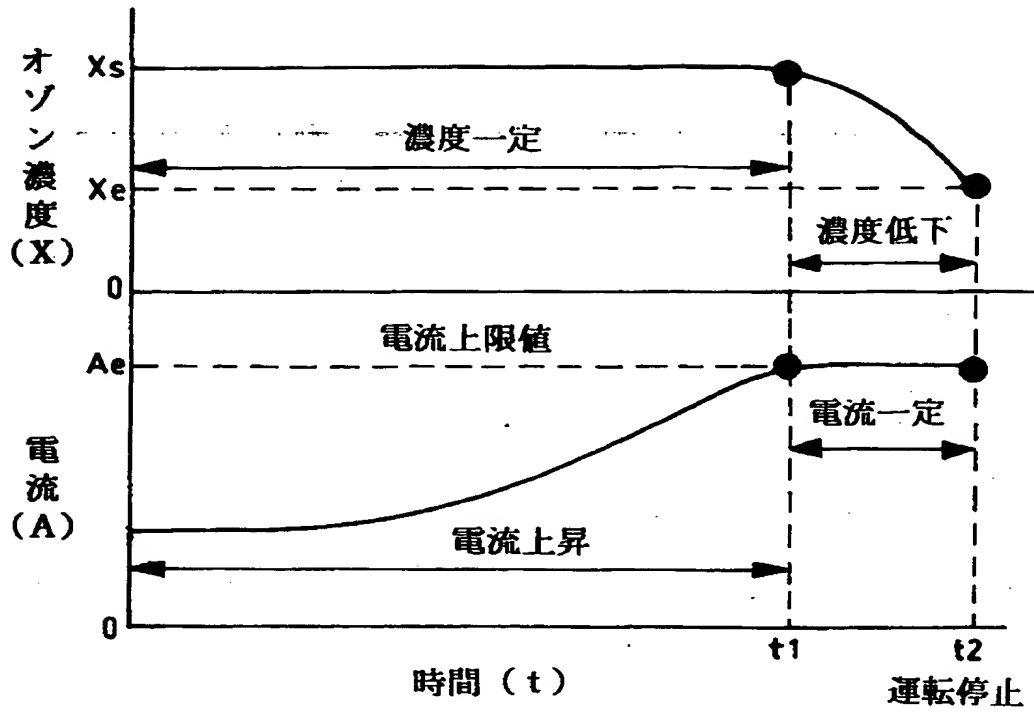
【図16】



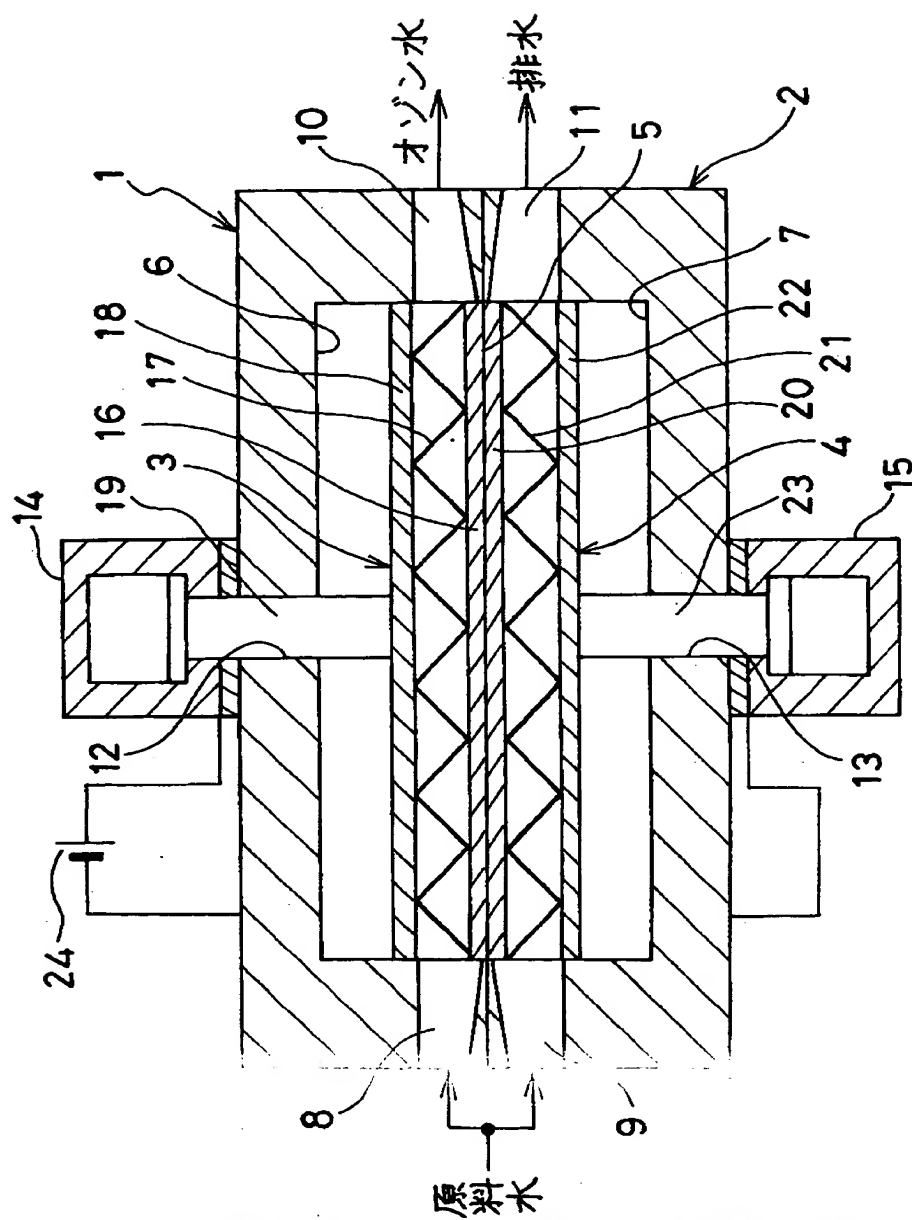
【図17】



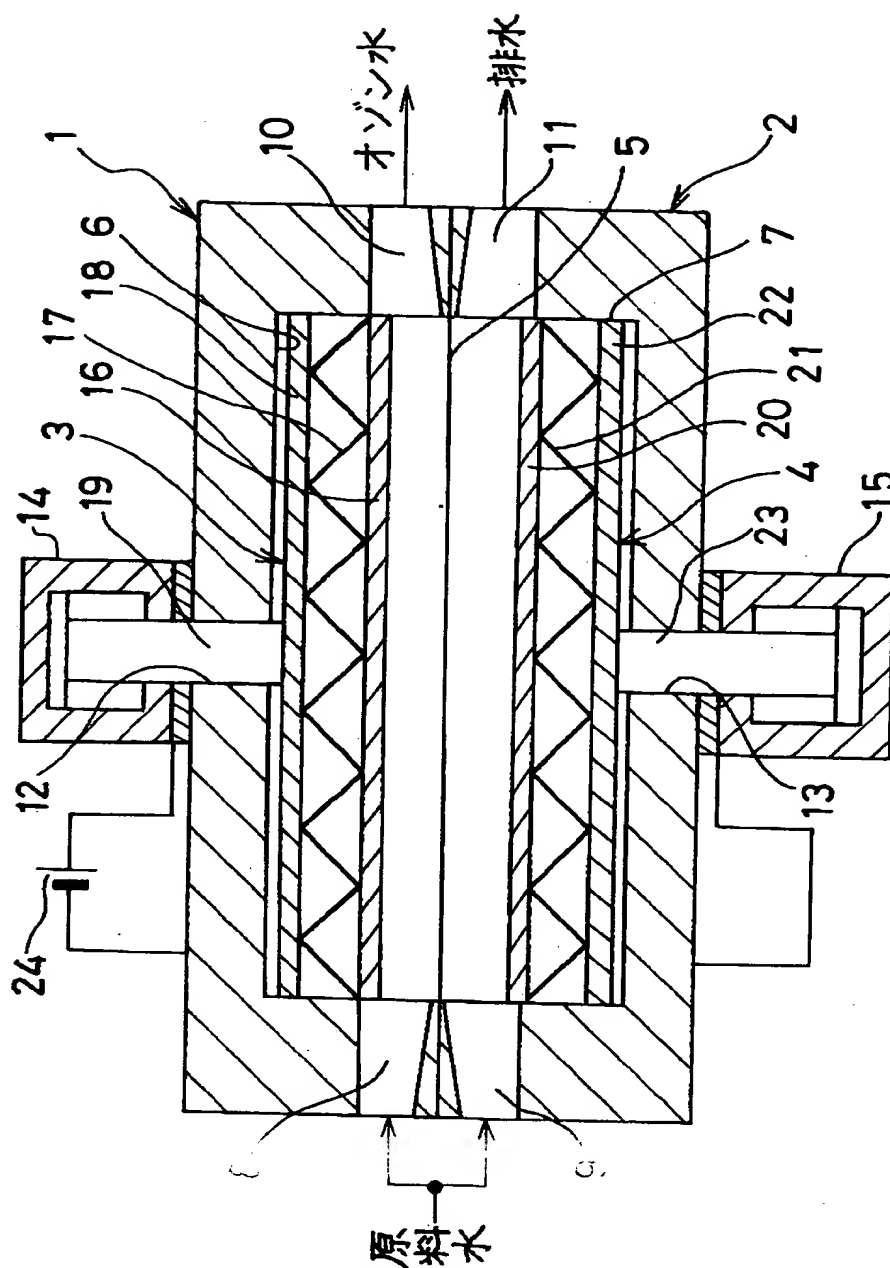
【図18】



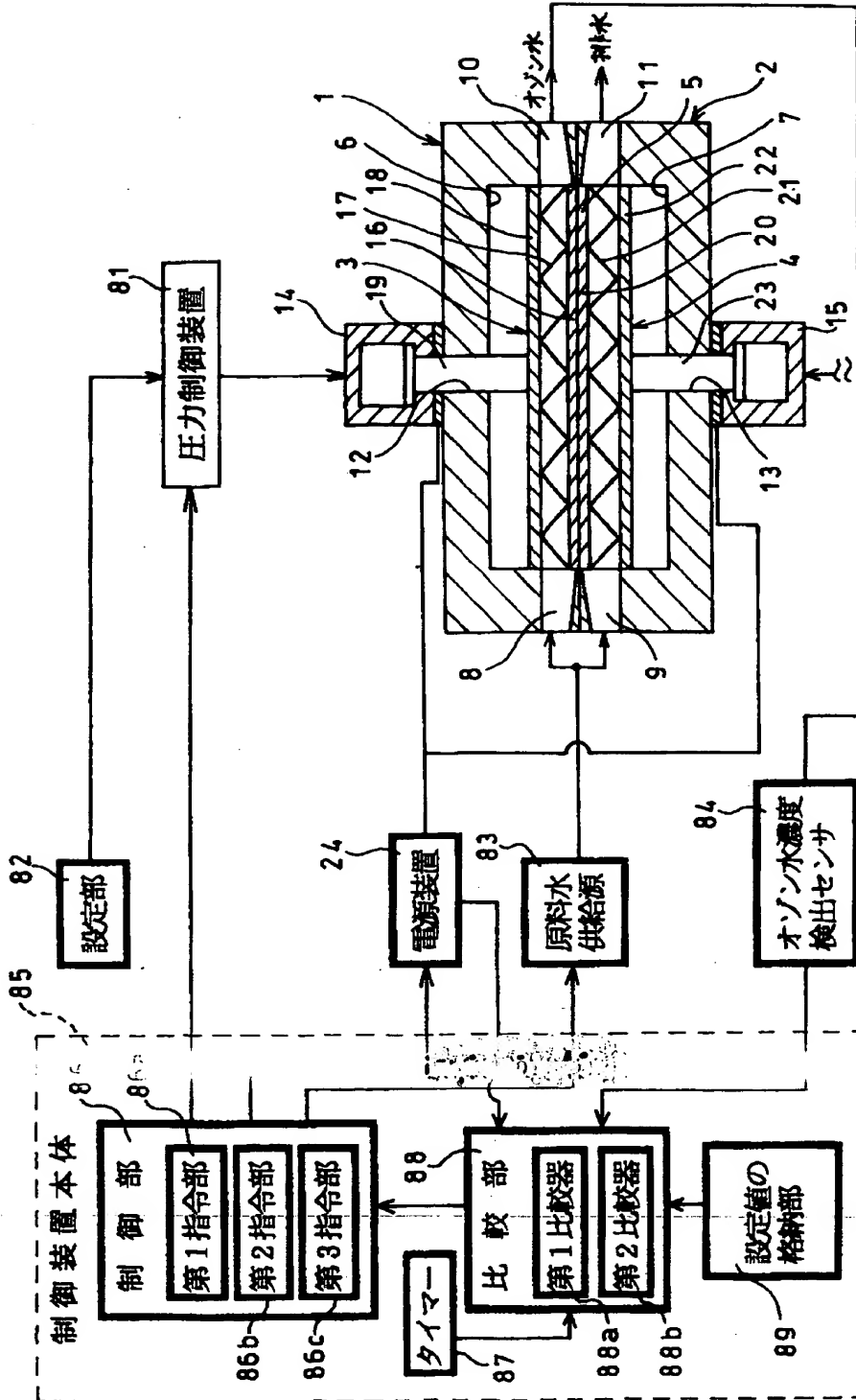
【図19】



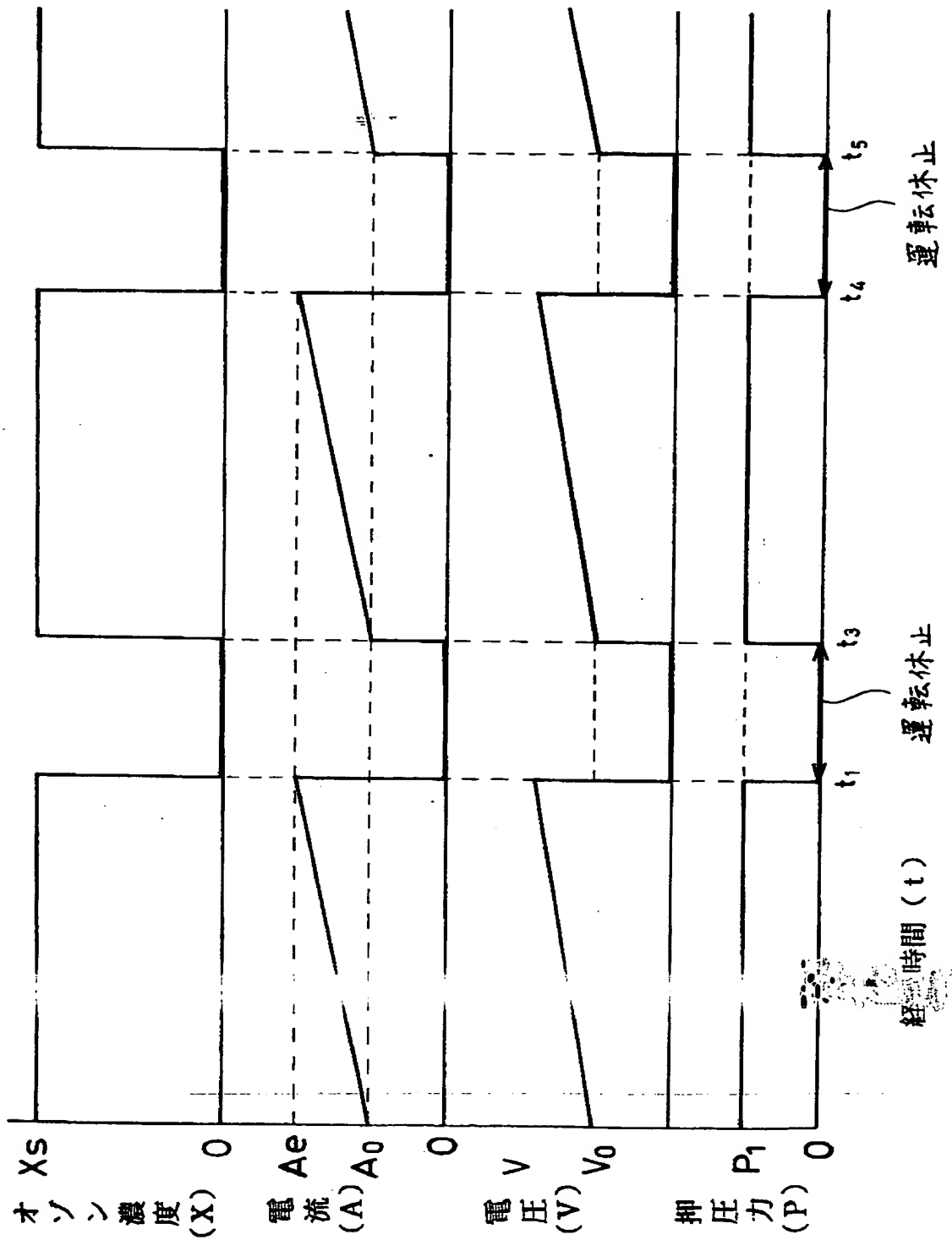
【図20】



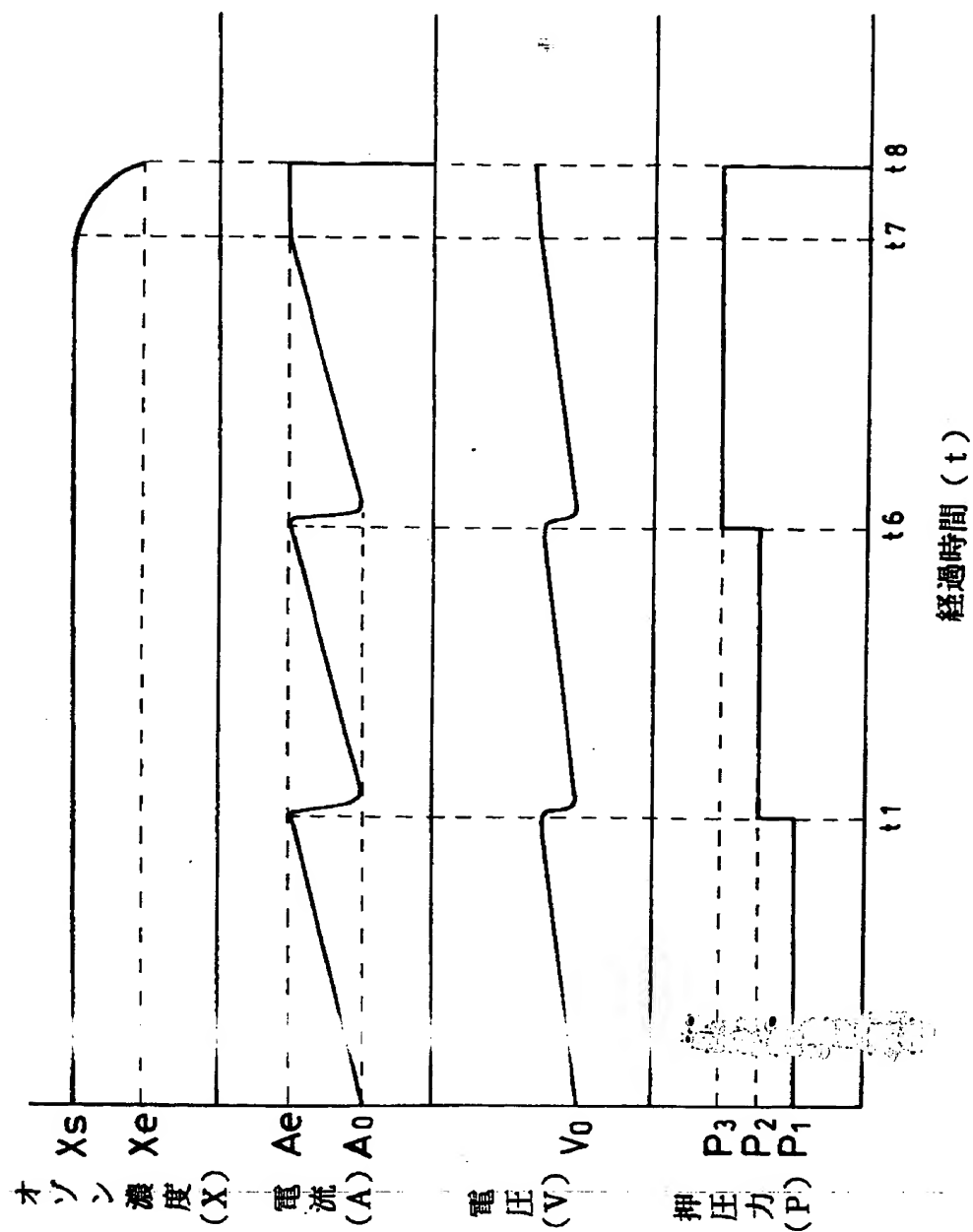
【図21】



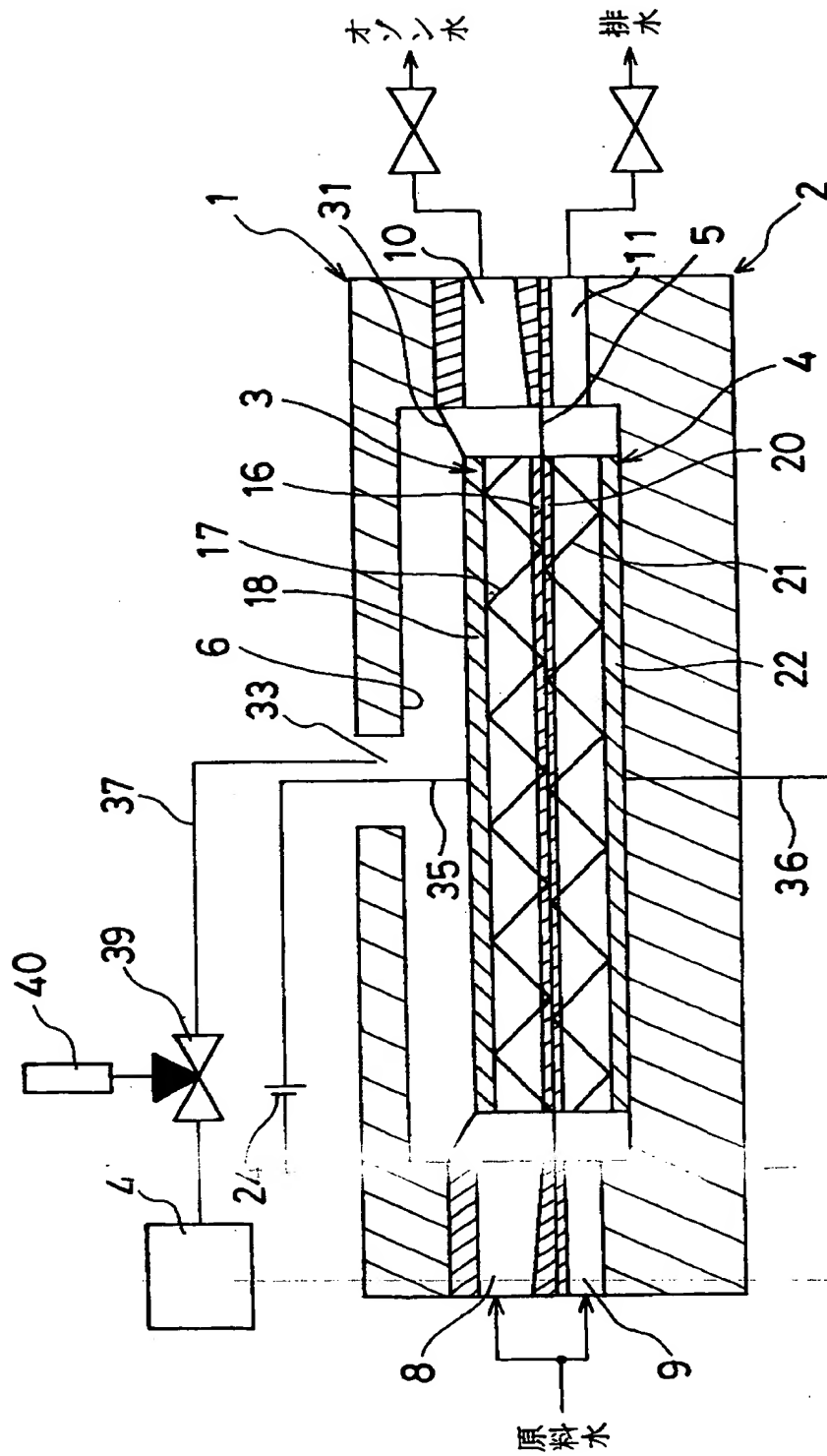
【図 22】



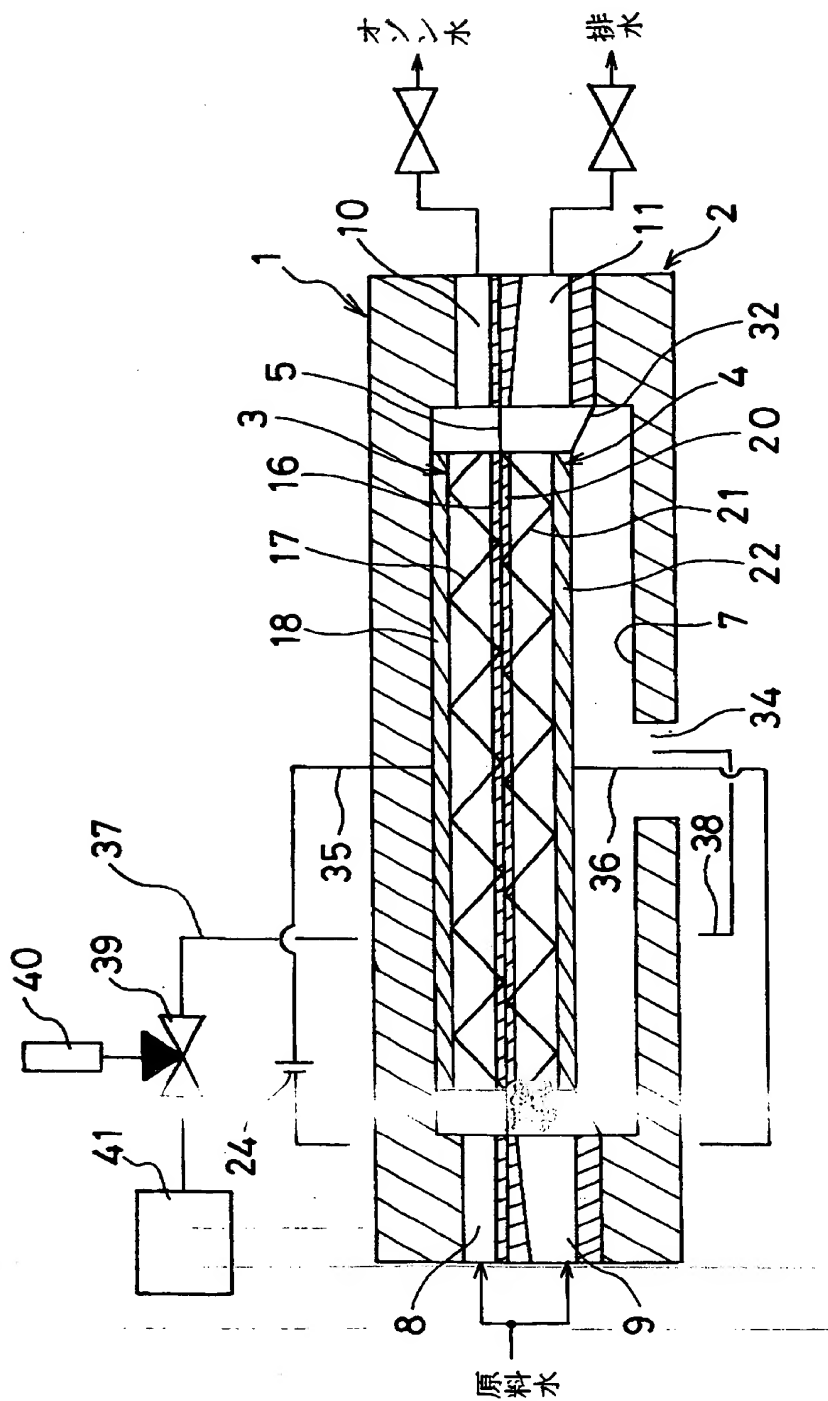
【図 23】



【図 24】



【図25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期連続運転可能な電解式オゾン水製造方法を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜（５）に対し、オゾン発生触媒を有する陽極電極（３）と陰極電極（４）とを配置し、両電極（３，４）の少なくとも一方或いは両方が進退可能な機構を設け、両電極を前記固体高分子電解質膜に押圧した状態で該両電極間に直流電圧を印加し、前記固体高分子電解質膜の両面に水を流通させて該流通水の電解によって前記陽極電極（３）側にオゾン水を製造するオゾン水製造方法であって、前記固体高分子電解質膜に対する前記電極の押圧条件を変化させた後、元の押圧条件に復帰させるように固体高分子電解質膜の押圧力を変化させる操作を行う事により、オゾン水製造中に固体高分子電解質膜の再生を行う様にしたもの。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591278666]

1. 変更年月日 1991年11月18日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県神戸市灘区岩屋北町4丁目5番22号
氏 名 神鋼プラント建設株式会社